



Sorption af organiske stoffer i jord og grundvand: Laboratorieundersøgelser

Larsen, Thomas; Kjeldsen, Peter

Publication date:
1990

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Larsen, T., & Kjeldsen, P. (1990). *Sorption af organiske stoffer i jord og grundvand: Laboratorieundersøgelser*. Lossepladsprojektet. Rapport No. P5-2

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

**Thomas Larsen
Peter Kjeldsen
Laboratoriet for teknisk Hygiejne,
Danmarks Tekniske Højskole**

**SORPTION AF ORGANISKE
STOFFER I AKVIFERER:
LABORATORIEUNDERSØGELSER**

RAPPORT P5-2

JULI 1990

LOSSEPLADSPROJEKTET

Publikationen kan købes i boghandelen eller hos

STATENS INFORMATIONSTJENESTE

Postboks 1103, 1009 København K

Telefon 33 92 92 00 - Postgirokonto nr. 10014 25

Hvis betaling sker med check eller

på giro til Statens Informationstjeneste

undgås ekspeditionsgebyr

Forord

Denne rapport er udarbejdet under Lossepladsprojektet, delprojekt P5: "Sorption af specifikke organiske stoffer i akvifermaterialer". Projektet omfatter dels en litteraturundersøgelse dels en eksperimentel del. Nærværende rapport er en afrapportering af den eksperimentelle del. Forfatterne vil gerne takke Mona Refstrup, Ernst Lassen (teknikere), Bent Skov (troldmand) og John Lyngkilde (analysebistand) for deres hjælp i forbindelse med rapportens tilblivelse.

I forbindelse med indsamling af akvifermaterialer vil forfatterne gerne rette en tak til Inga Sørensen, Århus amt, Søren Brix, Ringkøbing amt, Kurt Jakobsen, Ribe amt samt Jørn Kristian Pedersen, LTH.

Sammenfatning

Den udbredte forurening af vores grundvandsressourcer med organiske stoffer, hidrørende fra gamle lossepladser, forurenede industrigrunde, olie- og kemikaliespild mm., betyder at en forståelse af de organiske stoffers transport i grundvandszonen er yderst vigtig. Foruden nedbrydningsforholdene i grundvandszonen er sorptionsforholdene vigtige, idet sorptionen kan lede til en betydelig forsinkelse i forhold til grundvandtes bevægelse.

Et indledende litteraturstudium (allerede afrapporteret som rapport P5-1) viste at den eksisterende viden om de betydende faktorer for sorptionen til akvifermaterialer var sparsom. Litteraturstudiet viste bl.a. at sorptionen til akvifermaterialer er styret af indholdet af organisk materiale (som det er tilfældet for overjorde). Sammenhængen mellem sorptionens størrelse og indholdet af organisk stof i akvifer materialet var dog ikke helt entydig. Betydningen af grundvandets strømningshastighed samt grundvandets indhold af andet organisk stof viste sig heller ikke tilbundsgående belyst.

For at belyse ovennævnte forhold, er der udført søjle- og batchforsøg til beskrivelse af sorptionsforholdene i akvifermaterialer. Der er benyttet 12 apolære organiske stoffer, som alle er fundet ved flere grundvandsforurenings-tilfælde (Stofferne er: benzen, trichlorethylen, 1,1,1-trichlorethan, tetrachlorethylen, tetrachlormethan, toluen, inden, o-xylen, 1,4-dichlorbenzen, 1,2-dichlorbenzen, naphtalen og biphenyl). De undersøgte stoffer er valgt med varierende sorptionsegenskaber ($\log K_{ow}$ fra 2.15 til 4.09). Det undersøgte koncentrationsområde har været 50-200 pbb, svarende til almindelig fundne koncentrationer i forurenede akviferer.

Der er udtaget 25 forskellige akvifermaterialer spændende fra grovsand til lerblandet sand. Akvifermaterialerne havde et varierende indhold af organisk kulstof (COD fra 150-5500 mg/kg svarende til 0.005-0.2 % organisk kulstofindhold). Den benyttede COD-analyse gjorde det muligt at kvantificere indhold af organisk kulstof i et lavområde, hvor de mere traditionelle kulstofanalyser må give tabt.

Søjleopstillingen er udført helt i rustfrit stål for at hindre sorption til

rør, beholdere og fittings. Da forsøgene er udført med flygtige komponenter, er der udviklet et system, hvor fordampningstabet i forsøgsopstillingen er minimalt. Batchforsøgene er udført med et højt jord/vandforhold for at simulere opblandingsfænomener i grundvand så naturligt som muligt ved denne metode, og er desuden gennemført med radioaktivt mærkede stoffer, hvorved det er muligt at bestemme små distributionskoefficienter.

For de anvendte akvifermaterialer er der i søjle- og batchforsøgene fundet distributionskoefficienter svarende til stofvandringshastigheder fra 1% til 94% af vandets vandringshastighed. For et stof som trichlorethylen fandtes i søjleforsøgene stofvandringshastigheder fra 65% til 94%, hvilket betyder at trichlorethylen kun er svagt forsinket i forhold til vandbevægelsen.

I de udførte batchforsøg med 25 akvifermaterialer blev der ikke konstateret en lineær sammenhæng mellem distributionskoefficienten K_d (der karakteriserer sorptionens størrelse) og indholdet af organisk stof, idet den lineære models forklaringsevne maksimalt svarede til 60% af variationen. En væsentlig bedre korrelation kunne heller ikke opnås ved at betragte akvifermaterialernes overfladeareal, eller de to parametre i sammenhæng. Dette indikerer, at en stor del af sorptionen skal tilskrives andre parametre end de her undersøgte.

Søjleforsøget, som afvikledes ved to hastigheder (10 og 75 meter/år), viste en tilsyneladende forskel på tilbageholdelsen ved analyse med en lokal ligevægtsmodel. Yderligere analyse af gennembrudskurverne med en two-site model (two-site modellen forudsætter at ca. halvdelen af sorptionen foregår øjeblikkeligt, mens resten af sorptionen foregår over en længere periode) viste at effekten kunne tilskrives at betingelsen om lokal ligevægt ikke var overholdt, idet kinetikken i processen havde indflydelse ved den høje hastighed. Ved brug af two-site modellen kan de grundlæggende værdier uddrages (selv hvor de kinetiske effekter har betydning). Disse værdier kan benyttes i matematiske modeller i feltskala (> 50 m), hvor kinetiske effekter under normale forhold kan negligeres.

Indflydelsen af opløst organisk stof på tilbageholdelsen viste ikke konsistente resultater i dette forsøg. Et perkolat med et organisk kulstofindhold på 370 mg/l blev anvendt som matrix i et søjleforsøg og sammenlignet med grundvand med et organisk kulstofindhold på 5 mg/l. På to akvifermaterialer konstateredes en signifikant større tilbageholdelse af størrelsesorden 60-

100%. På ét akvifermateriale konstateredes en formindskelse på 20%.

Generelt kan det konkluderes at sorptionen i normale sandede akviferer af de mest udbredte forurenende stoffer (de klorerede opløsningsmidler og de enringede aromatiske kulbrinter) er af ringe størrelse (normalt ikke retarderet mere end en faktor 2) Ønskes mere nøjagtige oplysninger om sorptionens størrelse (f.eks. ved planlægning af afværgetiltag) anbefales det at udføre batchundersøgelser af de ønskede stoffer med det aktuelle akvifermateriale og grundvand/perkolat, da estimationsmetoder ikke giver den ønskede præcision.

Summary in english

Larsen, T. & P. Kjeldsen: Sorption of organic compound on aquifer materials of low organic carbon content: Laboratory investigations. Lossepladsprojektet, Report P5-2, November 1989.

Column and batch experiments has been carried out with 12 nonpolar organic compounds to evaluate sorption onto aquifer materials. The compounds ranged in $\log K_{ow}$ from 2.15-4.09. The concentration range was with a few exceptions 50-200 ppb.

Experiments has been carried out with 25 aquifer materials ranging in COD between 150-5500 mg/kg. This range is comparable to 0.005-0.2 % organic carbon. No linear relationship was found between the partition coefficient and the COD content. The linear model was able to explain a maximum of 60 % of the total variation in the data. A multiple linear model including the specific area of the aquifer materials did not improve the correlation significantly.

Column experiments runned at two pore velocities (10 m/y, 75 m/y) showed a difference when the data was analysed with a local equilibrium assumption (LEA). Further analysis with a two-site kinetic model showed that the difference was due to the fact that equilibrium was not achieved with the fast velocity. This indicates that care should be taken when using retardation factors from column experiments in transport models.

The effect of dissolved organic carbon in the solute matrix did not show consistent results in this experiment. A leachate with DOC 370 mg/l and groundwater with DOC 5 mg/l were used as solute matrix in column experiments. 2 aquifer materials showed a significantly higher retardation with the leachate matrix. The net effect was between 60-100 % on K_d basis. 1 aquifer material showed a significantly lower retardation as predicted by the theory. The net effect was around 20 % on K_d basis.

VIII

The ultimate conclusion of the work is that in future investigations on transport of organic compounds in aquifer materials one have to make batch experiments with the actual aquifer material and the solute matrix to obtain fairly precise data. From the results obtained in this work estimation from regression equations, regarding aquifer materials with low organic carbon content, seem to be out of the question.

Symbolliste

C	Koncentration i væskefasen (M/L^3)
C_f	Koncentration af opløst organisk stof (M/L^3)
C_{obs}	Den observerede væskekoncentration (M/L^3)
D	Dispersionkoefficient (L^2/T)
f_{oc}	Fraktionen af organisk stof i jord (M/M)
F	Fraktion af momentan sorption
k_2	Hastighedsparameter i sorptionsudtryk ($1/T$)
K_d	Distributionskoefficient mellem jord og vand (L^3/M)
K_f	Distributionskoefficient mellem opløst organisk stof og vand (L^3/M)
K_{obs}	Den observerede distributionskoefficient (L^3/M)
K_{oc}	Distributionskoefficient mellem organisk stof og vand (L^3/M)
K_{ow}	Octanol/vand distributionskoefficient
L	Afstand mellem kilde og observationspunkt (L)
M	Masse af jord (M)
R	Retardationsfaktor, vandhastighed/stofhastighed
S	Koncentration i fast fase (M/M)
v	Porehastighed (L/T)
V	Volumen af vand (L^3)
V_{pore}	Porevolumen (L^3)
x	Afstand (L)
β	Hjælpeparameter i two-site model, beskriver den momentane sorptions andel i den samlede retardation
ε	Porøsitet
ρ	Bulk massefylden af den faste fase (M/L^3)
ω	Damkohler tallet

Indholdsfortegnelse

Forord	I
Sammenfatning	III
Summary in english	VII
Symbolliste	IX
Indholdfortegnelse	XI
1. Indledning	1
2. Forsøgsteknik	3
2.1 Batchforsøg	3
2.1.1 Princip	3
2.1.2 Metodemæssige problemer	5
2.2 Søjleforsøg	8
2.2.1 Princip	8
2.2.2 Fortolkning	8
2.2.3 Metodemæssige problemer	12
2.3 In-situ forsøg	12
2.3.1 Princip	12
2.3.2 Fortolkning	13
2.3.3 Metodemæssige problemer	14
3. Materialer & Metoder	17
3.1 Væsker	17
3.2 Akvifermaterialer	18
3.3 Organiske stoffer	18
3.4 Søjleforsøg	21
3.4.1 Forsøgsopstilling	21
3.4.2 Pakning af søjler	23
3.4.3 Opstart af forsøg	24
3.4.4 Prøveudtagning	24
3.5 Batchforsøg	25

3.5.1 Batchteknik	25
3.6 Analyser	26
3.6.1 Gaschromatografi	26
3.6.2 Scintillationstalling	27
3.6.3 pH-måling	27
3.6.4 Tekstur	27
3.6.5 TOC	28
3.6.6 COD	28
3.6.7 Kemikalier	28
4. Resultater: Søjleforsøg	29
4.1 Gennembrudskurver	29
4.2 Resultater fra forsøgsserie 1	32
4.3 Resultater fra forsøgsserie 2	33
4.4 Resultater fra forsøgsserie 3	34
5. Resultater: Batchforsøg	37
5.1 Kinetikforsøg	37
5.2 Batchisothermer	39
6. Diskussion	43
6.1 Søjleforsøg	43
6.1.1 Forsøgsteknik	43
6.1.2 Afhængighed af K_{ow}	45
6.1.3 Flowhastighed	47
6.1.4 Opløst organisk stof	48
6.2 Batchforsøg	50
6.2.1 Forsøgsteknik	50
6.2.2 Akvifermaterialiets effekt	51
6.2.3 Kinetik	53
7. Konklusioner	55
7.1 Metoder	55
7.2 Kinetik	56
7.3 Akvifermaterialiets indflydelse	56
7.4 Grundvandets indflydelse	57
7.5 anbefalinger	57
8. Referencer	59

Appendix

Appendix 1: Gennembrudskurver	65
Appendix 2: Isothermdata	91
Appendix 3: Statistiske metoder	95
Appendix 4: Pascal program kildetekst	97

1. Indledning

På baggrund af den stigende opmærksomhed på truslen om forurening af vores grundvand, er det aktuelt at interessere sig for sorption til akvifermaterialer. Sorptionen har stor betydning for udbredelseshastigheden af de forurenende komponenter, idet den kan lede til betydelig forsinkelse i forhold til grundvandsbevægelsen. Sorption af organiske stoffer i overjord, er et ganske velundersøgt fænomen, i forbindelse med vurdering af pesticiders mobilitets egenskaber. Overjord er normalt karakteriseret ved et langt højere indhold af organisk stof end akvifermaterialer. Indholdet af organisk stof i jorden har vist sig at være en af de væsentligste styrende parametre for sorptionen.

Kjeldsen & Larsen (1988) udførte i forbindelse med dette projekt en litteraturundersøgelse af sorption af organiske stoffer på akvifermaterialer. De konkluderede, at sorption af apolære organiske stoffer, endnu ikke er kendt til bunds. Således hersker der tvivl om, i hvor stor udstrækning jordens indhold af organisk stof, er styrende for sorptionen når indholdet er mindre end 0.1 %. Sorptionskinetikens indflydelse på transporten, specielt ved akvifermaterialer, er også relativt udokumenteret. Effekten af opløst organisk stof, eksempelvis som gammelt lossepladspærkolat, er heller ikke undersøgt i større udstrækning. Formålet med denne undersøgelse er at undersøge, hvorvidt sorptionen af apolære organiske stoffer kan beskrives, ved simple parametre der beskriver akvifer materialet. Ydermere ønskes det undersøgt, hvilken effekt pærkolat har på transporthastigheden.

Rapporten er opbygget således, at kapitel 2 er en gennemgang af anvendelige forsøgsteknikker til vurdering af sorption. Kapitel 3 er en gennemgang af de i undersøgelsen anvendte metoder for henholdsvis søjle og batchforsøg. Kapitel 4 og 5 er en gennemgang af de opnåede resultater for henholdsvis søjle og batchforsøg. Kapitel 6 indeholder diskussion af de opnåede data. I kapitel 7 drages konklusionerne af arbejdet. Kapitel 8 indeholder referenceliste. Bagest i appendix er gennembrudskurver, sorptionsisothermdata samt beregningsmetoder samlet. De anvendte symboler i teksten er normalt forklaret i symbollisten, men enkelte specielle ting er forklaret i teksten.

2. Forsøgsteknik

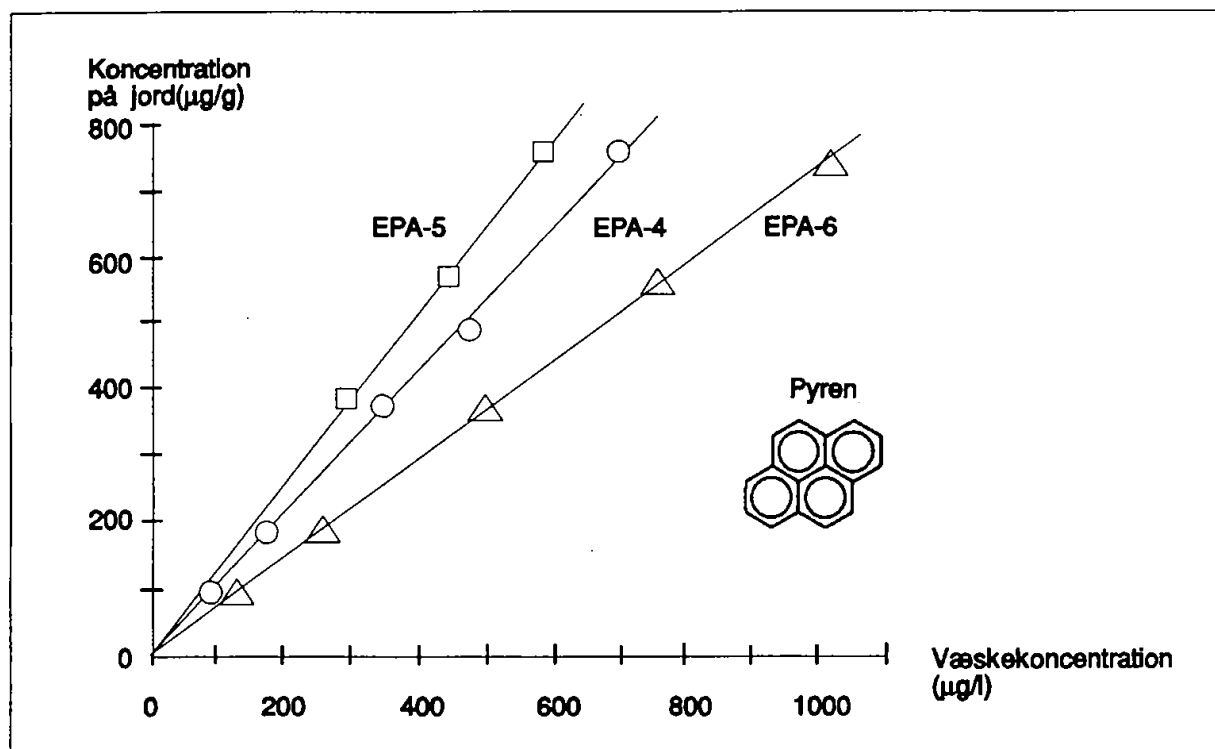
Sorption vil i denne rapport være defineret ved den proces, at et stof opløst i væskefasen går over på den faste fase. Dette fænomen er beskrevet teoretisk i mange afhandlinger. En opsummering af den teoretiske status for sorption til akvifermaterialer findes i Kjeldsen & Larsen (1988).

Til undersøgelse af sorption anvendes en række teknikker, der er forsøgt beskrevet i det efterfølgende afsnit.

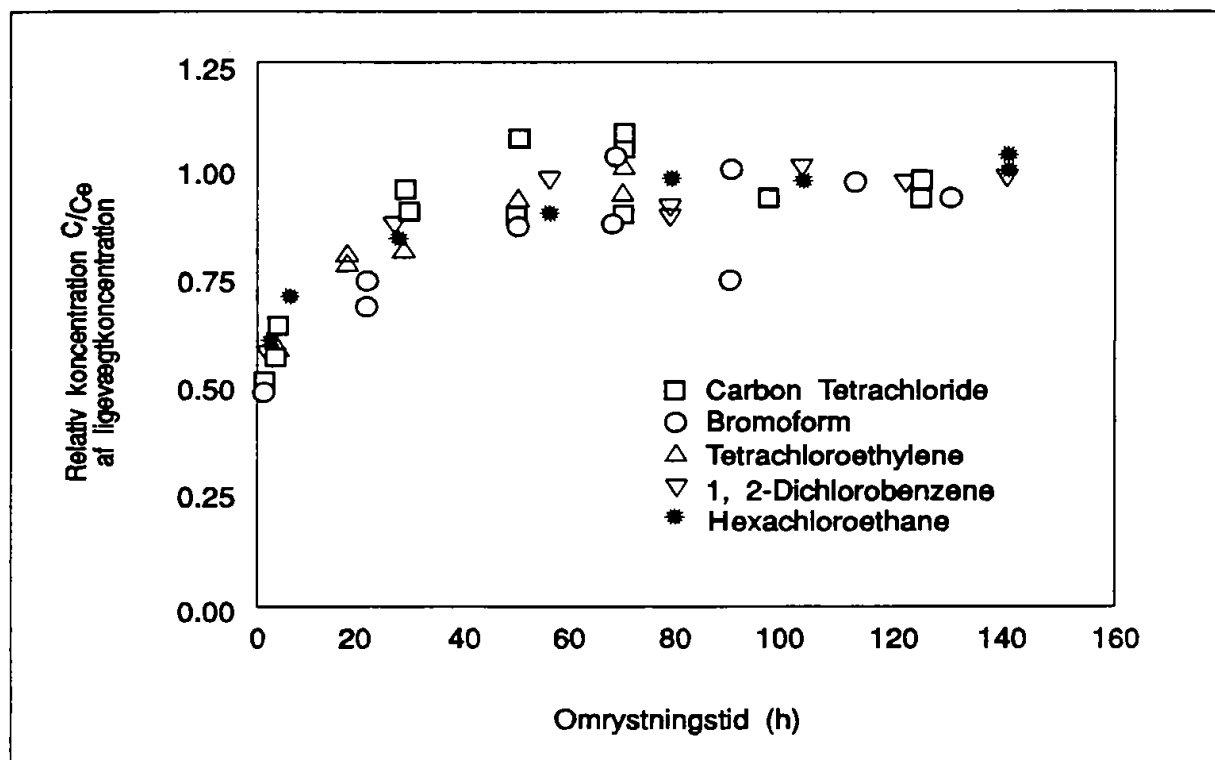
2.1 Batchforsøg

2.1.1 Princip

Princippet i batchteknikken er, at jord og væske med stoffer bringes i kontakt i en lukket beholder. Beholderen omrystes et valgt tidsrum, normalt til ligevægt er opnået. Derpå separeres faserne, eksempelvis ved centrifugering, og koncentrationen i væskefasen eller i gasfasen over væsken (Headspace teknik) bestemmes. Efter korrektion for tab kan den sorberede mængde stof beregnes ud fra en simpel massebalance. Ved at udføre forsøg ved forskellige væskekoncentrationer eller forskellige jord/vand forhold fastlægges punkterne på en såkaldt isotherm. Isothermen består af sammenhørende sæt af jord/væske koncentrationer. Benævnelsen isotherm stammer fra sorptionsforsøg med gasser, hvor det er vigtigt at fastholde temperaturen. Denne betingelse gælder ikke i samme udstrækning for væske/fast stof overførsler. På figur 2.1 ses typiske eksempler på sådanne isothermer. Som det fremgår af figuren er kurverne lineære, dette er ikke altid tilfældet. Kinetiske studier kan ligeledes foregå ved hjælp af batchteknikken. Der sættes et antal batches over samtidig, der derpå fjernes efter det ønskede tidsrum. Figur 2.2 viser forløbet af et kinetisk studie. Det iagttages at ligevægt indtræder efter 60-80 timer i dette forsøg. Ligevægtstiden varierer for forskellige sorbenter.



Figur 2.1 Sorptionsisothermer for pyren og tre forskellige jordtyper (Means et al, 1980).



Figur 2.2 Kinetik forsøg med 5 forskellige stoffer (Curtis et al, 1986).

2.1.2 Metodemæssige problemer

2.1.2.1 Faseseparering

Ved de fleste batchforsøg separeres væske og jordfasen ved centrifugering. Centripetalkraften angives fra 800g i 30 min til 12000g i 10 min (Curtis et al, 1986; Means et al, 1980). Disse kræfter er store nok til at nedslynge de suspendede partikler, hvorimod kolloide eller opløste humusstoffer ikke vil sedimenteres. Curtis et al (1986) angiver, at ved et forsøg med jord/vand forhold på 2000 g/l, steg koncentrationen af opløst organisk stof fra 0.8 mg/l til 20 mg/l under forsøget, hvilket indikerer en afslidning af fastsiddende organisk stof under omrystningen. En prøve udtaget af væskefasen, analyseret på traditionel vis med gaschromatografi eller scintillationstælling, vil ikke kunne registrere forskel på den del af stoffet, der er bundet på det opløste eller kolloide kulstof (DOC) og det opløste stof. Man vil derfor observere en mindre K_d end den sande værdi. Under antagelse af at det undersøgte stof adsorberes med samme intensitet til det kolloide som jordens organiske kulstof, kan en simpel model opstilles (Gschwend & Wu, 1985):

$$S = K_d \cdot C \quad \text{og} \quad K_d = K_{oc} \cdot f_{oc}$$

$$C_{obs} = (1 + K_{oc} \cdot C_f) \cdot C_{opløst}$$

$$K_{obs} = (1 + C_f \cdot K_{oc}) \cdot K_d$$

En oversigt over de anvendte symboler findes i symbollisten.

For en opløsning med en koncentration af opløst organisk kulstof på 20 mg/l ses det, at K_{oc} skal være større end 5000 ml/g, for at der observeres en afvigelse større end 10%.

For at komme separeringsproblemet til livs har forskellige forfattere benyttet andre analysemetoder der, skelner mellem fraktionerne. Grant & Seitz (1982) anvendte fluorescens polarisation, der bygger på, at nogle stoffer (fluorophorer) udsender lys efter belysning med polariseret lys. Da det

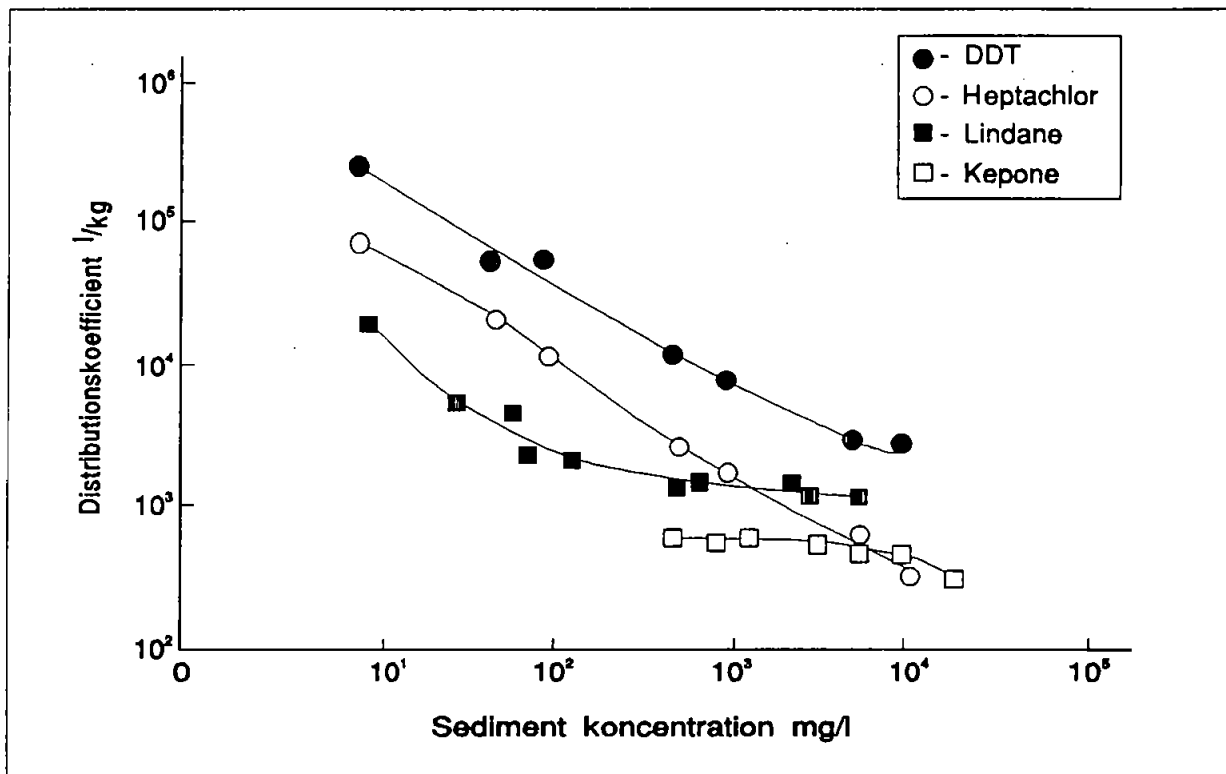
bundne stof ikke udsender lys på samme måde, kan det opløste stof måles uden en forudgående faseseparering. En anden metode anvendt af blandt andet Garbarini & Lion (1985) og Urano & Murata (1985) er head-space analyser. Disse bygger på, at de organiske stoffer har en vis flygtighed. Efter omrystning udtages en gasprøve af det kendte headspace volumen. Denne analyseres ved GC. Herved kan aktiviteten af stoffet i væskefasen beregnes, når Henrys konstant kendes. Metoden er bedst, når Henrys konstant er mindre end 3 og K_d er høj (Garbarini & Lion, 1985).

2.1.2.2. Partikelkoncentrationen

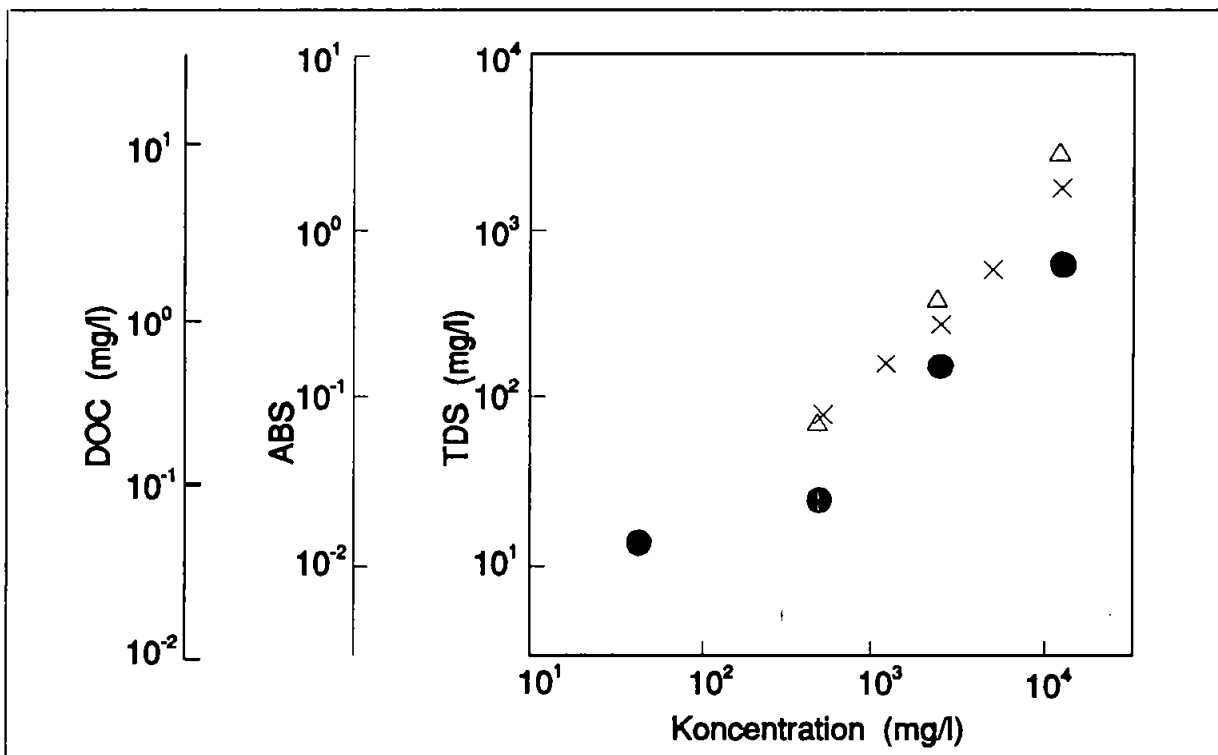
Mange batchforsøg er udført med lave partikelkoncentrationer, oftest meget mindre end 500 g/l (O'Connor & Connolly, 1980 mfl.), for at simulere forholdene i vandløb og søer under sedimentopblanding. I grundvandszonen vil man normalt have et jord vand forhold på 5:1 svarende til en partikelkoncentration på 5000 g/l. Man har ved nogle af de udførte batchforsøg (O'Connor & Connolly, 1980; Voice & Weber, 1985; Di Toro, 1985) fundet en effekt af sedimentkoncentrationen på distributionskoefficienten. Forsøgene er udført med meget lave partikelkoncentrationer ($10-10^2$ mg/l). Den observerede effekt er en formindskelse af K_d , når partikelkoncentrationen øges. På figur 2.3 vises effekten. Mackay og Powers (1987) mener, at effekten kan forklares ved en øget sandsynlighed for sammenstød mellem partiklerne og en herved øget desorptionshastighed. Andre forfattere, heriblandt Gschwend & Wu (1985) og kilder citeret heri, mener at effekten er et eksperimentelt artifact fremkommet pga. manglende faseseparation. Ved en lav partikelkoncentration vil der rives lidt organisk stof af jorden under omrystningen, og herved vil mængden af stof bundet til opløst eller kolloidt kulstof være lille. Dvs. at den "sande" værdi findes ved en lav partikelkoncentration. Gschwend & Wu's (1985) resultater gav anledning til et empirisk udtryk for partikelkoncentrationens indvirkning på K_d . Udtrykket har formen:

$$K_{obs} = K_d \cdot (1 + 10^{-6} \cdot K_{oc} \cdot SED^{0.1})$$

SED er sediment koncentrationen i mg/l ($10-10^2$ mg/l)



Figur 2.3 Effekt på distributionskoefficienten af sedimentkoncentrationen. (O'Connor og Connolly, 1980)



Figur 2.4 Koncentrationen af opløst stof efter udrystning som funktion af partikelkoncentrationen. DOC (kryds) er opløst organisk kulstof, ABS (trekant) lys absorptionen og TDS (cirkler) er totalt opløst stof (Gschwend & Wu, 1985).

Forfatterne fandt en sammenhæng mellem partikelkoncentrationen og koncentrationen af organisk kulstof i vandfasen som vist på figur 2.4. Som det fremgår af figur 2.4, vil en højere sediment koncentration give en forøget mængde organisk stof i vandfasen og herved en forøget opløselighed. Den forøgede kulstofmængde i opløsning kan til dels tilskrives den eksperimentelle procedure. Upublicerede forsøg (Pedersen, 1987) har vist en tydelig korrelation mellem omrystningstid og koncentration af organisk kulstof i vandfasen.

2.2 Søjleforsøg

2.2.1 Princip

Et søjleforsøg er et dynamisk forsøg, hvor væsken strømmer igennem et medie (akvifermateriale, jord, sediment mm.), der oftest er indesluttet i en rørformet beholder. Fødestrømmen er normalt enten up eller down flow. Et flow op igennem mediet vælges ofte, da poreluft vil blive elimineret og ikke forårsage dødvolumener. Afhængig af stoffernes egenskaber og koncentration er kravene til materialevalg og setup forskellige. Dette vil eksempelvis sige, at for de flygtige organiske stoffer er det nødvendigt, at benytte materialer der ikke adsorberer eller er permeable (se iøvrigt 2.2.3).

2.2.2 Fortolkning.

Ved strømning igennem et fast medie kan følgende transport fænomener iagttages:

- 1) Advektion: Transport med samme hastighed som vandfronten
- 2) Dispersion: Spredning af stoffet som følge af uensartede strømningsforhold
- 3) Sorption af stoffet til fast fase
- 4) Sorption af stoffet til organisk stof i væskefasen
- 5) Nedbrydning af stoffet

3. Materialer & Metoder

3.1 Væsker

I forsøgene anvendtes grundvand og perkolat. I tabel 3.1 er nogle af karakteristikaene for de anvendte væsker opstillet. Grundvandet er aftappet på Lyngby-Taarbæk kommunes vandværk Dybendal. Perkolatet er indsamlet ved Forlev Losseplads umiddelbart udenfor Korsør. Perkolatet er et metanfase perkolat karakteriseret ved et relativt lavt COD indhold og et lille BI_5/COD forhold. Dette indikerer, at det organiske stof i stor udstrækning er mineraliseret, og det resterende er af humusagtig karakter. Perkolatet stammer fra en opsamlingsrende, der tømmes regelmæssigt. For at svingninger ikke skulle forekomme i kvaliteten, er alt perkolat og vand indsamlet af en omgang og herefter opbevaret ved 5° C indtil brug.

Tabel 3.1 Væskernes karakteristika

Parameter	Dybendal Vand	Forlev Perkolat
pH	7.6	8.1
Alkalinitet (meq/l)	-	130
COD (mg O ₂ /l)	7.5 ¹⁾	1344 ²⁾
TOC (mg/l)	5	370
BI ₅ (mg/l)	-	73
NH ₄ -N (mg/l)	u.d.	566
Cl (mg/l)	105	3147

1) Oxidation med $KMnO_4$

2) Oxidation med $K_2Cr_2O_7$

u.d. under detektionsgrænsen

3.2 Akvifermaterialer

De anvendte akvifermaterialer er fremskaffet af forskellig vej. Den del af materialerne LTH har skaffet, er udtaget ved hjælp af en kernetager. Udstyret består af et yderrør i aluminium, hvori der er monteret et tilspidset inderstempel. Dette rørsystem drives ved hjælp af en borehammer ned til den ønskede dybde. Inderstemplet fixeres, og yderrøret bankes ned, således at en intakt kerne opbygges i røret. Efter denne procedure trækkes røret tilbage. Kernen kan, efter den er skubbet ud, opdeles i fraktioner. Alle de i denne undersøgelse anvendte materialer, er blandingsprøver udtaget over et interval varierende fra 1-3 meter.

Den del af akvifermaterialerne, der er indhentet fra amterne, er udtaget med sandspand. Prøverne er herpå opbevaret fugtigt.

Efter modtagelsen på laboratoriet er alle akvifermaterialer lufttørret ved stuetemperatur og herefter sigtet til mindre end 2 mm. Den tiloversblevne fraktion er bortkastet.

På figur 3.1 kan prøveudtagningsstedernes geografiske fordeling ses.



Figur 3.1 Geografisk fordeling af prøveudtagssteder.

De indsamlede akvifermaterialers karakteristika er vist i tabel 3.2. Ud af de 25 materialer, er 21 at betegne som sandede, idet de indeholder over 90 % fin- og grovsand. Tre materialer, der alle er taget fra den overfladenære mattede zone indeholder 40-50 % ler og silt, og er derfor karakteriseret ved en stor specifik overflade. Der er også en enkelt prøve fra et kridtreservoir (Ålborg). Denne prøve er som de øvrige sigtet til fraktionen mindre end 2 mm. Hvorvidt dette er repræsentativt for det medie, hvori grundvandet strømmer er tvivlsomt, idet den pågældende kalk er opsprækket og grundvandets kontaktoverflade derfor formentligt væsentligt reduceret, i forhold til hvad der er anvendt i dette forsøg.

Akvifermaterialernes indhold af organisk stof er bestemt ved deres indhold af COD. Denne parameter beskriver indholdet af alle reducerede specier. Det er dog kun i specielle tilfælde, hvor der er ekstreme indhold af reduceret jern eller sulfider, at der er tale om væsentlige bidrag fra disse specier til det samlede COD indhold. Pedersen (1989) har påvist en signifikant sammenhæng mellem TOC og COD for prøver fra Rabis bæk området. Begrundelsen for at anvende COD i stedet for TOC er dels, at metoden er nemmere, dels at der kan opnås væsentligt bedre analyseresultater, idet analyseusikkerheden på COD analysen i det lave område er af størrelsesordenen 15 %, hvorimod analyseusikkerheden på TOC bestemmelsen i det lave område let overstiger 50 %. TOC kan estimeres udfra formlen $TOC=0.3 \cdot COD$. Hvis denne formel anvendes svarer et COD på 3000 mg/kg til en TOC på 0.1 %.

Den specifikke overflade er beregnet udfra kendskabet til fordelingen i de forskellige størrelsesklasser. Til beregning er midtpunktet i hver klasse anvendt, for eksempel for finsand (0,02-0,2 mm) 0,11 mm. Vægten og arealet af hver klasse kan da beregnes som:

$$M_i = N_i \cdot \rho \cdot r_i^3 \cdot \pi \cdot 4/3$$

$$A_i = N_i \cdot r_i^2 \cdot \pi \cdot 4$$

hvor N_i er antal partikler i gruppen, r_i er radius af partikler i gruppen, ρ er massefylden, M_i er massen af partikler i gruppen, A_i er arealet i gruppen. Formelen gælder under forudsætning af partiklerne kan betragtes som kugleformede.

Tabel 3.2 Akvifermaterialernes sammensætning og oprindelse

Navn	Dybde m	Grovsand %	Finsand %	Silt %	Ler %	COD mg/kg	Areal m ² /g
Allerød 1	-	78	17	3	2	1888	5.8
Allerød 2	-	54	42	4	0	1271	1.8
Borris	3	92	6	2	0	527	0.7
Brande 1	2	94	3	2	1	262	3.0
Brande 2	6	87	10	2	1	526	3.1
Finderup 1	12	67	18	1	1	153	3.1
Finderup 2	83	34	63	2	0	5680	1.8
Flakkebjerg	5	17	45	22	16	5432	42.5
Gunderup 1	13	93	6	0	1	236	2.6
Gunderup 2	25	74	22	4	0	555	1.5
Herborg	14	93	5	2	0	5682	0.7
Hornum	3	35	40	3	22	3344	52.3
Rabis bæk	27	84	15	0	1	420	2.8
Stevns	4	23	35	23	19	3155	49.5
Tirstrup 1	10	2	94	2	3	1273	9.3
Tirstrup 2	15	18	79	0	2	921	6.3
Tylstrup	3	42	52	2	4	4234	10.8
Vasby	2	63	34	2	1	316	3.6
Vejen 1	3	90	8	0	2	781	5.0
Vejen 2	4	77	21	0	3	839	7.5
Vorbasse 1	16	88	11	0	1	151	2.7
Vorbasse 2	28	93	5	2	0	185	0.7
Vorbasse 3	86	90	8	1	1	3251	2.9
Ålborg	3	2	44	24	30	1559	75.2
Årslev	3	28	37	15	19	1313	47.8

Prøver der har højt sandindhold og samtidig højt indhold af organisk stof (COD > 2000 mg/kg), stammer alle fra aflejringer der indeholder brunkul, undtaget Tylstrup, der er en marin aflejrings.

3.3 Organiske stoffer

I tabel 3.3 er samlet nogle af de væsentligste fysik/kemiske data for de anvendte organiske stoffer. Både opløslighedsmålingerne og log K_{OW} resultaterne kan være behæftet med en betydelig usikkerhed.

Tabel 3.3 Fysisk kemiske data for organiske stoffer

Navn	log K_{OW}	K_{OC}	Molvægt	S (mg/l)
Benzen	2.15	87	78	1780
Trichlorethylen	2.29	120	132	1100
1,1,1-Trichlorethan	2.49	191	131	1360
Tetrachlorethylen	2.60	245	162	400
Tetrachlormethan	2.62	257	150	785
Toluen	2.80	389	92	515
Inden	2.92	513	116	-
o-Xylen	3.12	813	107	175
1,4-Dichlorbenzen	3.38	1479	147	79
1,2-Dichlorbenzen	3.38	1479	147	145
Naphtalen	3.59	2399	128	32
Biphenyl	4.09	7586	154	8

Data stammer fra Kjeldsen & Larsen (1988).

K_{OC} er beregnet udfra formlen $\log K_{OC} = \log K_{OW} - 0.21$, Karickhoff (1979)

3.4 Søjleforsøg

Der er med det beskrevne søjleudstyr afviklet tre forsøgsserier. Serie 1 med 3 søjler indeholdende to forskellige akvifermaterialer. Væskematrixen var grundvand og porehastigheden ca 75 m/år. Serie 2 og 3 med to parallelle forsøg med henholdsvis rent grundvand og perkolat med højt indhold af organisk stof. I serie 2 og 3 anvendtes 3 forskellige akvifermaterialer, dvs. i alt 6 søjler. Porehastigheden var i serie 2 og 3 ca 10 m/år. Med baggrund i de skitserede betingelser er en sammenligning af følgende punkter mulig:

Reproducerbarheden af forsøgsprocedurer såsom pakning, analyse mm. Dette fås fra serie 1 med to ens søjler.

Effekt af hastighed på tilbageholdelsen. Dette opnås ved at sammenligne de ens søjler i henholdsvis serie 1 og 2.

Effekt af høje koncentrationer af opløst organisk stof på tilbageholdelsen. Dette fås fra serie 2 og 3.

Det effektive porevolumen er beregnet ved hjælp af trapezoid integration (Simpson) af integralet:

$$V_p = \int_0^\infty (1 - C/C_0) dV$$

Dette er udført ved beregning på sammenhørende værdier af den relative tracerkoncentration (C/C_0) og den gennemstrømmede væskemængde (V). Ud fra dette, kan porøsiteten i søjlen beregnes fra udtrykket $\epsilon = V_{\text{pore}}/V_{\text{total}}$.

Dispersionskoefficienten og distributionskoefficienten er udregnet med baggrund i et mindste kvadraters metode fit til den analytiske løsning af strømningsligningen:

$$R \cdot \partial C / \partial t = -D \cdot \partial^2 C / \partial x^2 + v \cdot \partial C / \partial x$$

Løsning:

$$C/C_0 = 0.5 \cdot \text{erfc}((RL - vt)/(2(DRt)^{1/2})) + 0.5 \cdot \exp(vL/D) \text{erfc}((RL + vt)/(2(DRt)^{1/2}))$$

Mindste kvadraters metode finder det estimat, der for alle målepunkter giver minimum af summen:

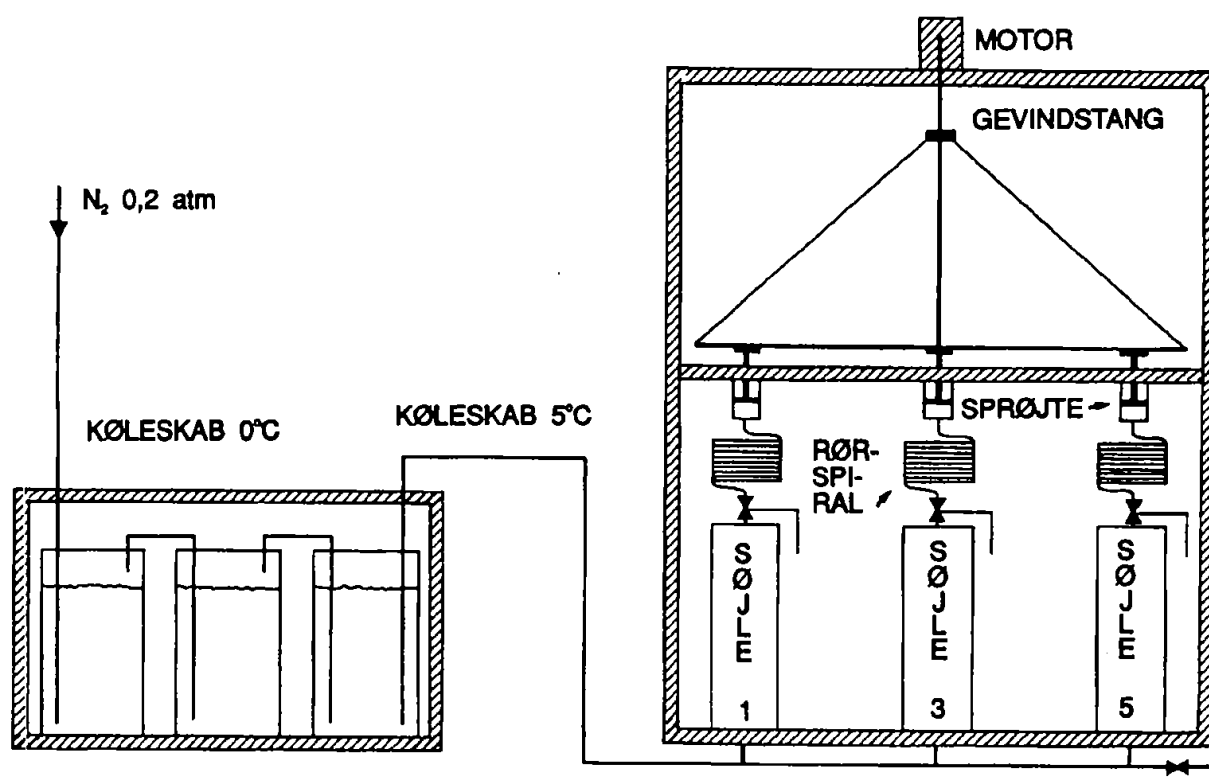
$$LS = \sum (C_{\text{ber}}(\text{parameter}) - C_{\text{målt}})^2$$

hvor C_{ber} er den beregnede koncentration og $C_{\text{målt}}$ den målte koncentration.

Minimum af summen er fundet ved, at finde nulpunktet for differentialkvotienten ved hjælp af Newton-Raphson iteration. For en mere detaljeret redegørelse henvises til appendix 3.

3.4.1 Forsøgsopstilling

Til afviklingen af søjleforsøgene er der opstillet en forsøgsopstilling. Skematisk ser opstillingen ud som vist på figur 3.2. Forsøgsopstillingen består af 2 separate systemer, der hver for sig kan indeholde 5 søjler. Søjlerne er placeret i 2 skabe, der køles ned til 9°C ved hjælp af en køleblæser. Temperaturen fastholdes ved hjælp af en termostatstyring, der holder en nøjagtighed på ca 1°C. Beholderne, der indeholder



Figur 3.2 Skematisk skitse af forsøgsopstilling til søjleforsøg.

fødevæsken, er anbragt i to dybfrysere, der er termostateret til 1°C. Sammen med den tilsatte mængde natriumazid, kan dette forhindre biologisk vækst i opløsningen. For at forhindre opvarmning af væsken når den ledes fra beholderne over i søjlerne, er der etableret et kølesystem, der forhindrer rørføringen i at overstige en temperatur på 9°C. Dette er gjort for at eliminere risikoen for stripning af kompensationsgassen, idet opløseligheden af gasserne formindskes ved en øgning af temperaturen. En konsekvens af eventuelle gasbobler, ville være en formindskelse af den opløste koncentration af de mest flygtige stoffer, idet disse fortrinvis ville være på gasform.

Alle rørføringer, ventiler og beholdere der er i kontakt med prøven er udført i rustfrit stål (Stainless 316), for at formindskes risikoen for diffusion gennem eller sorption til de anvendte materialer af de specifikke organiske stoffer.

Beholdersystemet består af tre kar i serie. Det første kar har et volumen på 25 l og de to efterfølgende et volumen på 100 l. Denne opstilling er anvendt, for at kunne formindskes fordampningstabet til det headspace der bliver, når væsken tappes af. Dette opnås ved, at kompensationsgassen bringes i ligevægt med væskekoncentrationen gennem de to første beholdere, der indeholder de organiske stoffer i samme koncentration, som den sidste beholder, hvorfra væsken tappes.

Den drivende gas var i første forsøg en ren nitrogen og i andet forsøg en blandingsgas af 20 % CO₂ og 80 % N₂. Gassen blev over en reduktionsventil reduceret til et udgangstryk på ca 0.2 bar, for at yde tilstrækkelig kompensationsgas, og for at kunne hæve væsken op gennem jordsøjlerne. Blandingsgassen i andet forsøg blev anvendt, for ikke at perkolatets pH og alkalinitets egenskaber skulle influeres for kraftigt ved stripning af den tilstedeværende kuldioxid.

For at forhindre mikrobiologisk vækst i søjlerne tilsattes i første forsøg natriumazid i en koncentration på 100 ppm til det gennemstrømmende vand. Dette var tilsyneladende ikke nok til at forhindre vækst over en længere periode, hvorfor der i andet forsøg anvendtes 2000 ppm, hvilket hindrede vækst.

3.4.2 Pakning af søjler

Pakningen af søjlerne fandt sted umiddelbart før hvert forsøg. Den tomme søjle blev forsynet med et udglødet stålnet (maskestørrelse 0.5 mm) i bunden. Herefter blev der lagt 100 ml udglødet afvejet kvartssand (0.3-0.6 mm), svarende til ca 2 cm tykkelse. Dette lags formål er at fordele vandet over hele fladen. Akvifer materialet påførtes i portioner af ca 400 g. Mellem hver påfyldning blev materialet pakket og vandmættet med vandværksvand, for at materialet skulle "sætte" sig. Der blev pakket med akvifer materialet, til der var ca 2 cm resterende højde i søjlen. Ovenpå dette påførtes et lag afvejet, udmålt og udglødet lag kvartssand og et udglødet stålnet. Lagene på søjlerne blev fastgjort, og søjler kunne monteres i forsøgsopstillingen. Det totale volumen af søjlerne er 2356 ml, idet længden er 300 mm og diameteren 100 mm.

3.4.3 Opstart af forsøg.

Beholderne blev fyldt med henholdsvis hanevand og perkolat. I beholderen hvorfra væsken strømmer til søjlerne, tilsattes en stamopløsning af natriumazid. Omrøring blev foretaget for at opnå ensartet koncentration i den 100 l store tank. Systemet blev gennemkørt med denne væske i ca 5 porevolumener, for at bringe akvifer materialet i søjlerne i ligevægt med væsken. Efter denne periode blev flowet stoppet og trykket taget fra. Beholderne blev åbnet, og de undersøgte stoffer blev doseret fra en stamopløsning ved hjælp af et måleglas. Til den beholder, hvorfra væsken tappedes til søjlerne, tilsattes yderligere tracer (H_2^{18}O). Omrøring blev foretaget for at opnå ensartet koncentrationsfordeling i beholderne. Beholderne blev derpå lukket og trykket sat på systemet. Aftapningshanerne på indløbssiderne blev åbnet for at tømme rørsystemet for væske uden stof og tracer.

3.4.4 Prøveudtagning.

Prøven blev efter gennemstrømningen af søjlen suget op i et 6 m langt ID= 4

mm spiralopviklet stålrør svarende til 75 ml, ved hjælp af en 140 ml PVC-sprøjte (se figur 3.2). Hver prøve udtag bestod af 100 ml. Prøven blev delt således, at de første 8 ml blev smidt væk. Herefter blev der udvejet ca 2 ml til scintillationstælling, og udtaget 50.00 ml i en målekolbe til ekstraktion af organiske stoffer. Tilsidst blev der taget ca 10 ml til analyse af COD og pH. De resterende 30 ml, der er påvirket af kontakt med PVC-sprøjten, blev smidt ud.

3.5 Batchforsøg

Der er udført tre forsøgsserier med batchteknik, således at tre stoffers sorption er undersøgt. De tre stoffer er benzen, 1,1,1-trichlorethan (TCA) og naphtalen. Stofferne er tilsat dels som umærkede og dels som ^{14}C -mærkede. Hver forsøgsserie indeholder dels en bestemmelse af K_d for 25 forskellige akvifermaterialer, dels en undersøgelse af kinetikken i processen for tre udvalgte akvifermaterialer. De tre udvalgte materialer er de samme, som anvendtes til søjleforsøgene: Rabis bæk, Vejen 1 og Vasby.

3.5.1 Batchteknik

Til bestemmelse af K_d er der udført rysteforsøg i 8.5 ml pyrexglas med skruelåg og teflonkapsel. Der er anvendt forskellige jord/vand forhold således at der for sandede akvifermaterialer er brugt ca 6.5 ml akvifermateriale og for lerede ca 3 ml materiale. Dette er gjort af hensyn til blandbarheden, idet forforsøg har vist at der ikke opnås fuldstændig blanding ved større jord/vand forhold for lerede materialer. Den ønskede mængde akvifermateriale er afvejet i pyrexglassene, herefter er væske tilsat, og glassene vendt nogle gange for at eliminere poreluft. Glassene er herefter blevet efterfyldt, således at headspace er minimeret mest muligt. Glassene er derpå igen vejet således at væske og akvifermateriale mængderne er kendte. Sideløbende med glas med akvifermaterialer er der medført glas kun indeholdende væske til bestemmelse af blindværdien, dvs korrektion for tab til propper, glasvarer etc. Efter at glassene er omrystet i 72 h er de blevet centrifugeret i 15 minutter ved 4000 rpm. 1 ml af supernatanten er

overført til en plasticvial og afvejet, umiddelbart efter er 15 ml scintillationsvæske tilsat. Herefter er prøverne talt.

Til fastlæggelse af isothermen er der udført forsøg med tre koncentrationer hhv. 50, 100 og 200 ppb for stofferne TCA og benzen samt 350, 700, 1400 ppb for naftalen. Den højere koncentration for naftalen var nødvendig for at opnå størst mulige tælleaktivitet, idet den benyttede isotop havde en relativ lav specifik aktivitet sammenholdt med hhv. benzen og TCA.

Til bestemmelse af det kinetiske forløb er der udført rysteforsøg med den mellemste koncentration på tre udvalgte materialer. Der er udtaget prøveglas til bestemmelse af henholdsvis blindværdi og K_d efter hhv. 2,4,8,24,48 og 168 h.

3.6 Analyser

3.6.1 Gaschromatografi

Prøven blev efter udtagning indenfor få timer tilsat 100 μ l konc. NaOH for at hæve pH til 12-13 inden ekstraktion. Dette gøres for at bringe phenoler over på en ioniseret (hydrophil) form. Herpå blev der tilsat 1 ml redestilleret pentan indeholdende interne standarder. Prøven blev herpå ekstraheret i kolben ved omrystning i en IKA horisontal ryster i 5 min ved en hastighed på 300 bevægelser/minut. Efter faseseparering ved henstand blev pentanfasen samt en smule vand overført til små reagensglas med skruelåg og teflonindlæg. Glassene vendtes omvendt, således at pentanfasen kun var i kontakt med glasoverfladen. Der blev lavet standarddrækker i henholdsvis vand og perkolat på samme måde, til bestemmelse af responsfaktorene i forhold til den interne standard. Alle de undersøgte stoffer blev målt i det lineære område. Aromaterne blev målt ved FID-detektor og heptan, isopropylbenzen og hexadecan som interne standarder. Som intern standard for alifaterne anvendtes dibromchlormethan. Disse blev målt med ECD detektor. Det basiske ekstrakt blev injiceret direkte til bestemmelse af chlorede alifater og det resterende ekstrakt inddampet til 50 μ l til bestemmelse af aromater. Der blev anvendt to forskellige gaschromatografer til detektionen, dels en DANI model 8500 monteret med en 30 m 0.53 mm J&W Scientific DB-5 kapillar kolonne, dels en Perkin-Elmer F11 monteret med en 35 m 0.53 mm Chrompack CB

Tabel 3.1 Temperaturprogramering på de anvendte GC

	Alifater	Aromater
DANI 8500	1 min 50°C 20°C/min 0 min 105°C	2 min 45°C 15°C/min 0 min 200°C
Perkin-Elmer	2 min 90°C 16°C/min 4 min 150°C	2 min 70°C 16°C/min 2 min 220°C

SIL-5 kapillar kolonne. Temperatur programmeringen ses i tabel 3.1.

3.6.2 Scintillationstælling

Som konservativ tracer blev der i forsøgene anvendt tritieret vand (H_2^3O). Der blev udtaget ca 2 ml afvejet i en 20 ml plastic vial. Derefter blev der tilsat 15 ml Lumac Aqualyte scintillationsvæske, og prøven blev omrystet. Tællingen fandt sted på en Packard Tricarb 2000 med automatisk quench korrektion. Som baggrund anvendtes henholdsvis rent postevand og perkolat.

3.6.3 pH-måling

Måling af pH blev foretaget med et Radiometer PHM 64 pH-meter kalibreret på 2 standarder umiddelbart inden de aktuelle målinger. Målingerne fandt sted ved 10°C umiddelbart efter prøveudtaget.

3.6.4 Tekstur

Til bestemmelse af jordens kornstørrelsesfordeling er der foretaget en

teksturanalyse efter en intern vejledning. En kendt mængde jord bringes i suspension i en natriumpyrophosphat opløsning. Efter omrystning natten over, overføres suspensionen til cylinderglass. Efter forskellige tidsrum måles væskens densitet med en flydevægt. Med baggrund i Stokes lov kan kornstørrelsesfordelingen da bestemmes. (LtH, vejledning i Teksturbestemmelse, upubliceret)

3.6.5 TOC

Til bestemmelse af jordens indhold af organisk stof er der udført analyse efter intern analyse procedure. Princippet er en forudbehandling af jordprøven med saltsyre (omrøring natten over) for at fjerne uorganisk kulstof der er tilstede i jorden. Derefter en vådoxidation med kaliumdichromat og svovlsyre/sølvulfat. Den udviklede gas bobles ved hjælp af CO₂-fri luft gennem koncentreret svovlsyre for at opsamle fordampet vand. Herefter ledes gassen til et rør med LiOH og silicagel til opsamling af CO₂ og vand. CO₂ mængden bestemmes gravimetrisk. (LtH, intern vejledning, upubliceret)

3.6.6 COD

Til bestemmelse af jordens/væskens indhold af COD er der udført analyser efter intern analyse procedure. Prøven oxideres med svovlsyre/sølvulfat og kaliumdichromat. Derpå tilbagetitreres tiloversbleven dichromat med ferroammoniumsulfat. På baggrund af dette kan COD indholdet bestemmes.

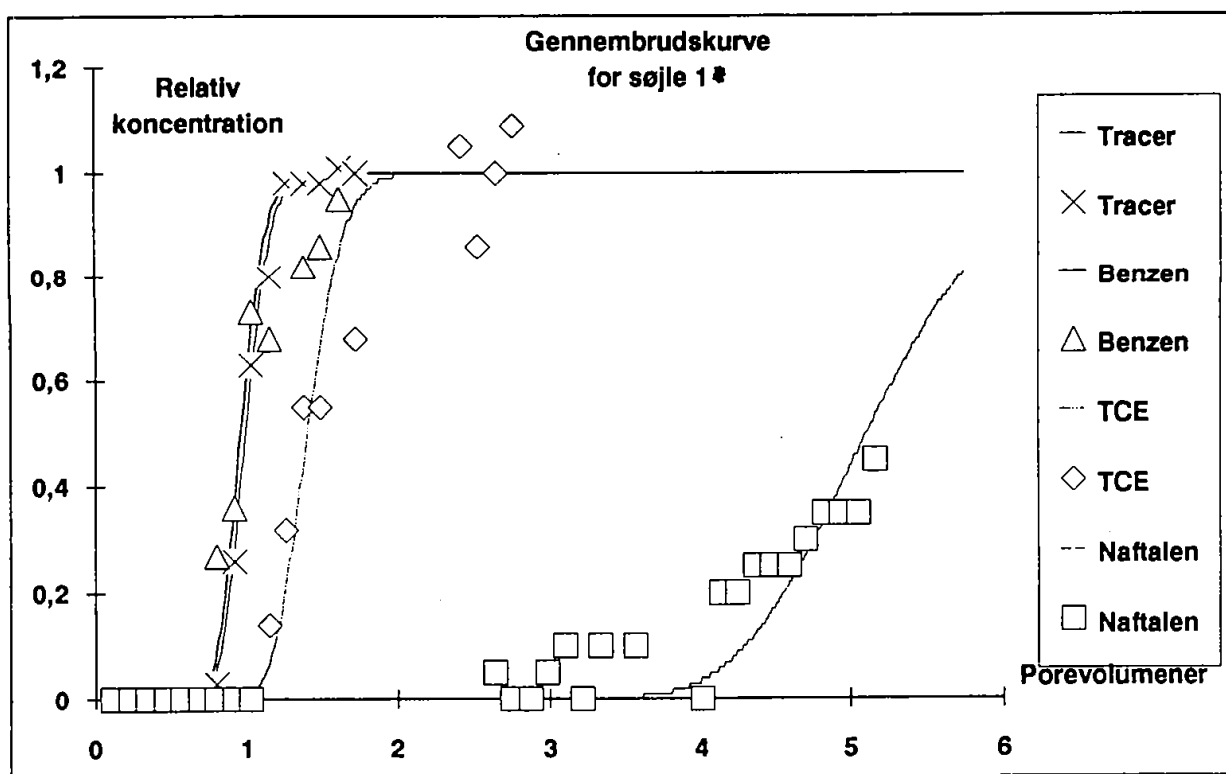
3.6.7 Kemikalier

De undersøgte organiske stoffer er listet i tabel 3.3. Alle stofferne er af analysekvalitet. Tritieret vand og ¹⁴C mærkede organiske stoffer er indkøbt fra Amersham Ltd. Til teksturbestemmelse er der anvendt analysekvalitet natriumpyrophosphat fra Merck. Til COD og TOC er der anvendt kaliumdichromat, ferroammoniumsulfat og svovlsyre tilsat sølvulfat samt silicagel og lithiumhydroxid i analyse kvalitet fra Merck.

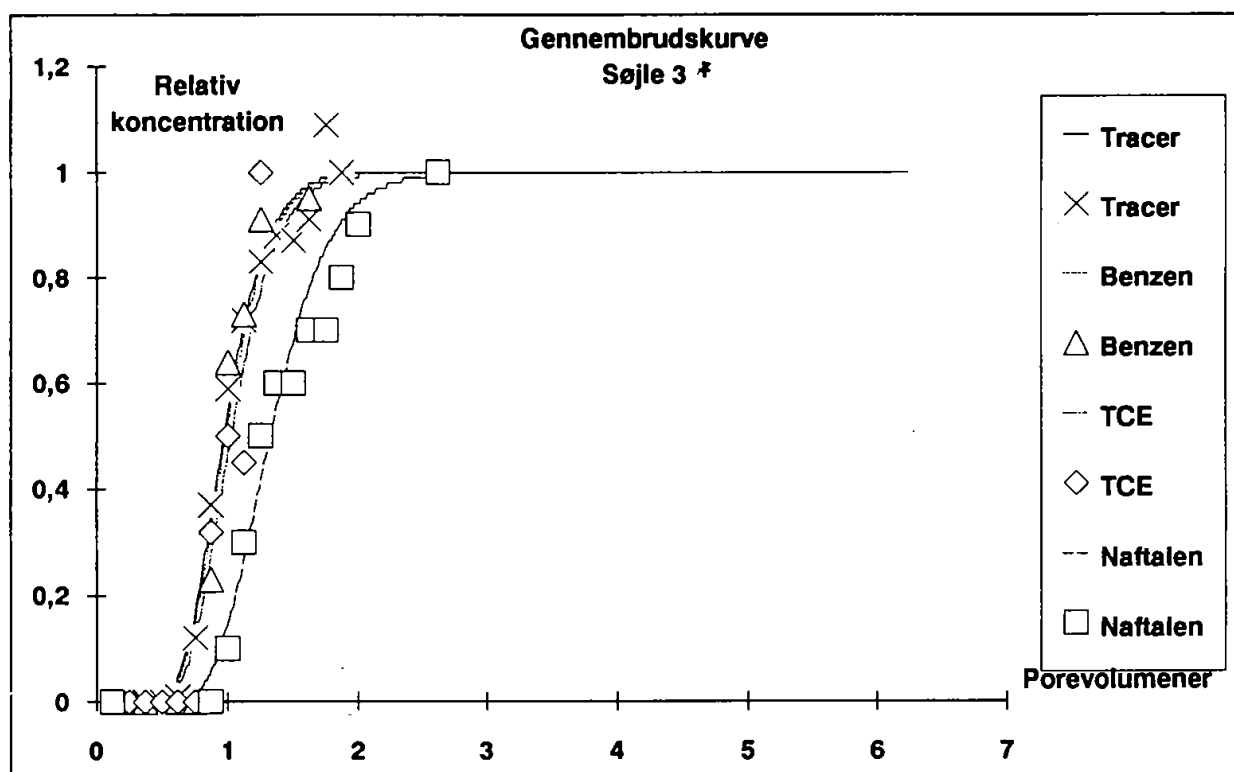
4. Resultater: Søjleforsøg

4.1 Gennembrudskurver

På figurene 4.1 og 4.2 ses eksempler på de normerede gennembrudskurver for traceren og stofferne benzen, trichlorethylen og naftalen. Tracerkurverne er alle relativt stejle, hvilket er kendetegnet for en lav dispersion og hermed en lille spredning af koncentrationsfronten. Samtlige gennembrudskurver findes i appendix 1. I tabel 4.1 er porevolumener og dispersionskoefficienter for de tre søjler i serie 1 vist.



Figur 4.1 Eksempler på gennembrudskurver for søjle 1*, Rabis bæk



Figur 4.2 Eksempler på gennembrudskurver for søjle 3*, Vej 1

Tabel 4.1 Observerede porevolumener og dispersionskoefficienter i serie 1

	Søjle 1*	Søjle 3*	Søjle 5*
	Rabis	Vej 1	Vej 1
ρ	1.62 g/ml	1.65 g/ml	1.65 g/ml
Obs. porevolumen ml	883	808	800
Teor. porevolumen ml	918	884	885
Obs porevolumen %	96	91	90
Obs. porøsitet	0.37	0.34	0.34
Teor. porøsitet	0.39	0.38	0.38
Dispersionskoefficient m^2/d	$9.5 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$
Korrelation (R^2)	0.998	0.992	0.992

Det teoretiske porevolumen er udregnet under den forudsætning at akvifermaterialer består af quartz med en specifik massefylde på 2.65 g/ml. Som det ses er der stor overensstemmelse mellem de teoretiske og de beregnede effektive porevolumener. Sammenholdt med gennembrudskurvens forløb (lille haledannelse) tyder dette på et meget lille dødvolumen i søjlerne. Det vil sige, at strømmingen kan betragtes som endimensional over hele søjlens længde. Denne kurveform antager de øvrige tracerkurver ligeledes.

4.2 Resultater for forsøgsserie 1

Den første serie søjleforsøg blev afviklet med en prøvetagningsfrekvens på 6 prøver a 100 ml pr døgn. Prøverne blev udtaget jævnt over hele døgnet, således at flowet gennem søjlerne kan betragtes som kontinuert.

I tabel 4.2 og 4.3 er der samlet en oversigt over de målte retardationer på baggrund af en fitning af måledata til modellen, og de korresponderende distributionskoefficienter.

Tabel 4.2 Observerede retardationer, R i serie 1, 95 % konfidensinterval efter \pm -tegnet.

	Søjle 1*	Søjle 3*	Søjle 5*
	Rabis bæk	Vejen 1	Vejen 1
Benzen	0.97 ± 0.02	1.02 ± 0.02	1.00 ± 0.02
Trichlorethylen	1.42 ± 0.01	1.06 ± 0.03	1.09 ± 0.03
1,1,1-Trichlorethan	1.23 ± 0.01	0.98 ± 0.02	1.05 ± 0.03
Tetrachlorethylen	1.84 ± 0.09	1.08 ± 0.01	1.14 ± 0.01
Tetrachlormethan	1.38 ± 0.01	1.04 ± 0.01	1.08 ± 0.02
Toluen	1.41 ± 0.03	1.03 ± 0.01	1.01 ± 0.01
Inden	3.31 ± 0.02	1.19 ± 0.01	1.15 ± 0.01
o-Xylen	1.82 ± 0.01	1.12 ± 0.01	1.10 ± 0.01
1,4-Dichlorbenzen	4.34 ± 0.04	1.29 ± 0.01	1.23 ± 0.01
1,2-Dichlorbenzen	3.88 ± 0.02	1.24 ± 0.01	1.22 ± 0.01
Naphtalen	5.15 ± 0.01	1.37 ± 0.01	1.34 ± 0.01
Biphenyl	> 6	2.23 ± 0.01	2.17 ± 0.01

Tabel 4.3 Observerede distributionskoefficienter, $K_d \cdot 100$ (ml/g) i serie 1
Tallene i parentes angiver variationskoefficienten i %.

	Søjle 1*	Søjle 3*	Søjle 5*
	Rabis bæk	Vejen 1	Vejen 1
Benzen	-0.7 (114)	0.33 (162)	-0.1 (772)
Trichlorethylen	9.43 (5)	1.17 (60)	1.78 (52)
1,1,1-Trichlorethan	5.18 (4)	-0.4 (155)	1.01 (93)
Tetrachlorethylen	19.0 (22)	1.66 (21)	2.89 (15)
Tetrachlormethan	8.65 (6)	0.87 (42)	1.63 (38)
Toluen	9.21 (15)	0.53 (83)	0.20 (218)
Inden	52.3 (2)	3.75 (6)	3.06 (11)
o-Xylen	18.6 (2)	2.35 (11)	1.90 (17)
1,4-Dichlorbenzen	75.9 (3)	5.71 (7)	4.53 (5)
1,2-Dichlorbenzen	65.3 (2)	4.86 (8)	4.47 (8)
Naphtalen	94.1 (1)	7.34 (6)	6.74 (8)
Biphenyl	-	24.6 (2)	23.4 (2)

4.3 Resultater for forsøgsserie 2

Tabel 4.4 Observerede retardationer, R i serie 2, 95 % konfidensinterval
efter \pm -tegnet.

	Søjle 1	Søjle 3	Søjle 5
	Rabis bæk	Vejen 1	Vasby
Benzen	1.23 \pm 0.03	1.02 \pm 0.01	1.04 \pm 0.01
Trichlorethylen	1.54 \pm 0.01	1.07 \pm 0.03	1.09 \pm 0.01
1,1,1-Trichlorethan	1.23 \pm 0.01	1.02 \pm 0.02	1.08 \pm 0.01
Tetrachlorethylen	2.23 \pm 0.02	1.21 \pm 0.02	1.25 \pm 0.01
Tetrachlormethan	1.46 \pm 0.01	1.10 \pm 0.02	1.14 \pm 0.01
Toluen	1.52 \pm 0.03	1.01 \pm 0.01	1.09 \pm 0.01
Inden	4.16 \pm 0.02	1.06 \pm 0.03	1.10 \pm 0.04
o-Xylen	2.18 \pm 0.01	1.10 \pm 0.01	1.16 \pm 0.01
1,4-Dichlorbenzen	5.14 \pm 0.02	1.44 \pm 0.01	1.47 \pm 0.01
1,2-Dichlorbenzen	4.86 \pm 0.01	1.43 \pm 0.01	1.46 \pm 0.01
Naphtalen	6.56 \pm 0.02	1.56 \pm 0.01	1.61 \pm 0.01
Biphenyl	> 6	2.96 \pm 0.04	3.39 \pm 0.01

Tabel 4.5 Observerede distributionskoefficienter, $K_d \cdot 100$ (ml/g)

Tallene i parentes angiver variationskoefficienten i %.

	Søjle 1	Søjle 3	Søjle 5
	Rabis bæk	Vejen 1	Vasby
Benzen	5.35 (28)	0.47 (88)	0.96 (44)
Trichlorethylen	12.9 (6)	1.38 (71)	1.84 (30)
1,1,1-Trichlorethan	5.50 (7)	0.44 (124)	1.68 (19)
Tetrachlorethylen	29.1 (3)	4.32 (14)	5.46 (10)
Tetrachlormethan	10.9 (3)	2.16 (32)	3.00 (9)
Toluen	12.4 (11)	0.29 (191)	1.87 (28)
Inden	75.0 (2)	1.23 (76)	2.21 (73)
o-Xylen	28.1 (2)	2.08 (22)	3.40 (13)
1,4-Dichlorbenzen	98.2 (1)	9.10 (6)	10.2 (3)
1,2-Dichlorbenzen	91.6 (1)	8.78 (6)	9.99 (4)
Naphtalen	132 (1)	11.6 (5)	13.2 (4)
Biphenyl	—	40.4 (4)	51.4 (1)

Serie 2 er afviklet med en porehastighed svarende til 10 m/y. Væskemediet var rent grundvand. Der er udført forsøg med 3 akvifermaterialer hhv. Rabis Bæk, Vejen 1 og Vasby. Der er udtaget prøver en gang dagligt hvilket svarer til den ovennævnte porehastighed. I tabel 4.4 og 4.5 er de beregnede retardationer og tilsvarende distributionskoefficienter vist.

4.4 Resultater fra forsøgsserie 3

I serie 3 er der anvendt perkolat som matrix og en porehastighed på 10 m/y. Akvifermaterialerne er som i serie 2, Rabis bæk, Vejen 1 og Vasby. De fundne retardationer og distributionskoefficienter er vist i tabel 4.6 og 4.7.

Tabel 4.6 Observerede retardationer, R i serie 3, 95 % konfidensinterval efter \pm -tegnet.

	Søjle 6	Søjle 8	Søjle 10
	Rabis	Vejen 1	Vasby
Benzen	1.38 \pm 0.02	1.22 \pm 0.02	1.18 \pm 0.02
Trichlorethylen	1.54 \pm 0.01	1.12 \pm 0.02	1.12 \pm 0.04
1,1,1-Trichlorethan	1.35 \pm 0.02	1.12 \pm 0.03	1.16 \pm 0.06
Tetrachlorethylen	2.28 \pm 0.01	1.28 \pm 0.01	1.38 \pm 0.02
Tetrachlormethan	1.55 \pm 0.01	1.17 \pm 0.01	1.24 \pm 0.03
Toluen	1.62 \pm 0.02	1.08 \pm 0.03	1.10 \pm 0.01
Inden	2.51 \pm 0.02	1.14 \pm 0.04	1.17 \pm 0.01
o-Xylen	2.23 \pm 0.01	1.21 \pm 0.02	1.21 \pm 0.02
1,4-Dichlorbenzen	4.15 \pm 0.01	1.70 \pm 0.02	1.66 \pm 0.02
1,2-Dichlorbenzen	4.36 \pm 0.01	1.65 \pm 0.02	1.62 \pm 0.02
Naphtalen	6.66 \pm 0.02	1.70 \pm 0.02	1.65 \pm 0.03
Biphenyl	> 6	5.59 \pm 0.09	5.05 \pm 0.05

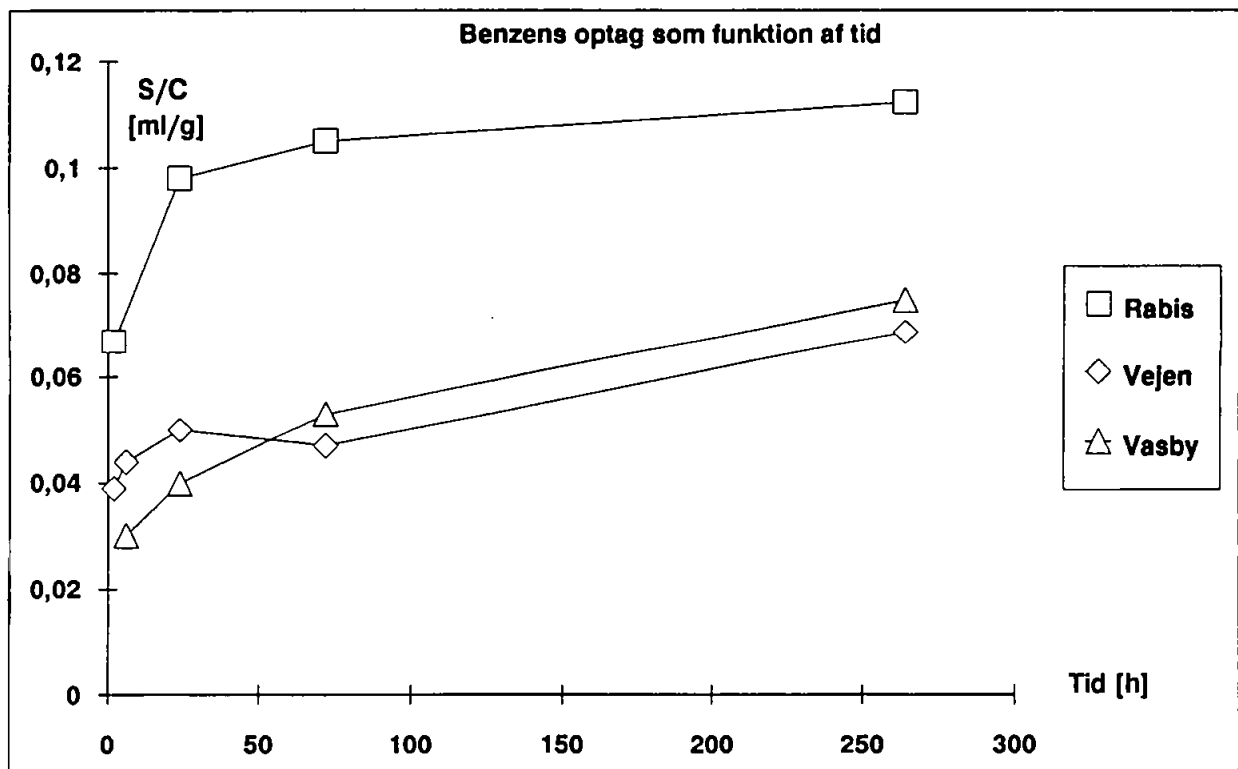
Tabel 4.7 Observerede distributionskoefficienter, $K_d \cdot 100$ (ml/g)
Tallene i parentes angiver variationskoefficienten i %.

	Søjle 6	Søjle 8	Søjle 10
	Rabis	Vejen 1	Vasby
Benzen	8.75 (9)	4.45 (15)	3.82 (18)
Trichlorethylen	12.2 (4)	2.32 (28)	2.49 (57)
1,1,1-Trichlorethan	7.91 (13)	2.37 (45)	3.24 (58)
Tetrachlorethylen	29.2 (2)	5.59 (9)	7.89 (8)
Tetrachlormethan	12.5 (4)	3.47 (15)	5.00 (23)
Toluen	14.2 (5)	1.54 (71)	2.13 (19)
Inden	34.5 (3)	2.85 (54)	3.49 (10)
o-Xylen	28.1 (2)	4.21 (16)	4.30 (20)
1,4-Dichlorbenzen	71.8 (1)	14.0 (6)	13.8 (7)
1,2-Dichlorbenzen	76.5 (1)	12.9 (6)	12.9 (6)
Naphtalen	129 (1)	13.9 (7)	13.6 (8)
Biphenyl	-	91.8 (5)	84.1 (3)

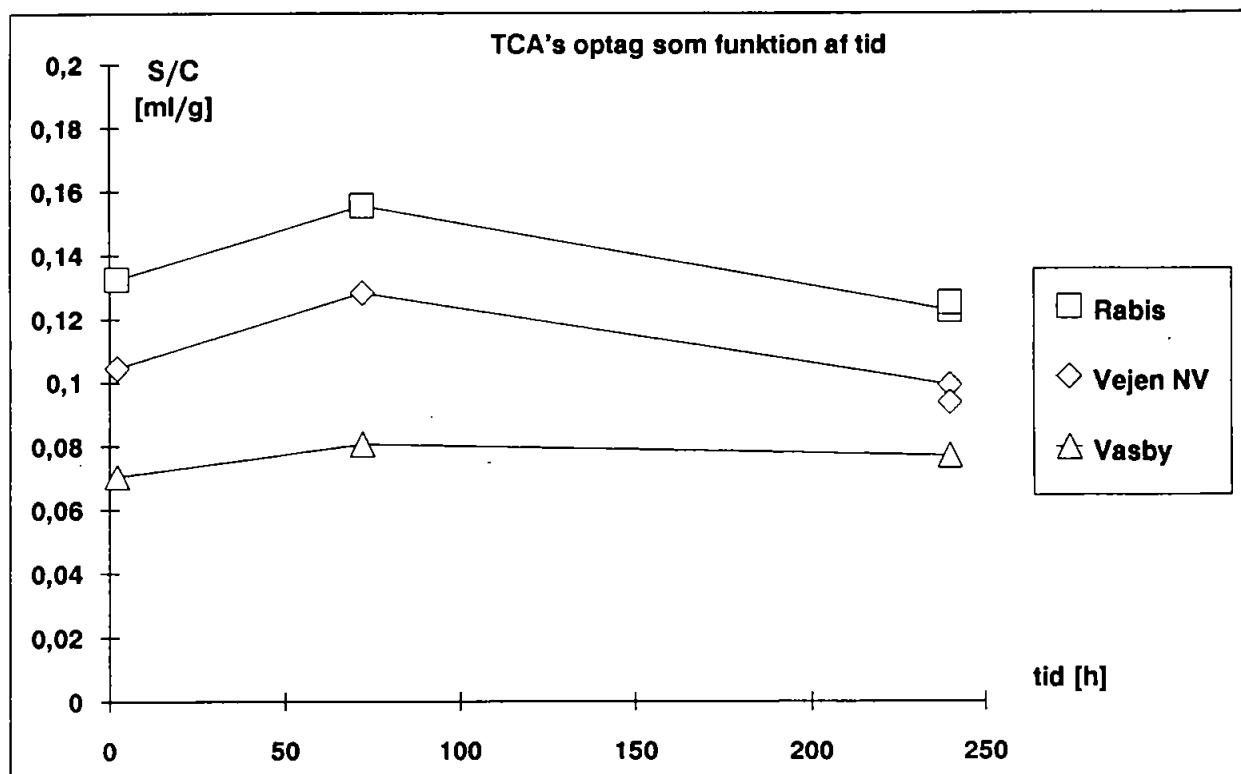
5. Resultater: Batchforsøg

5.1 Kinetikforsøg

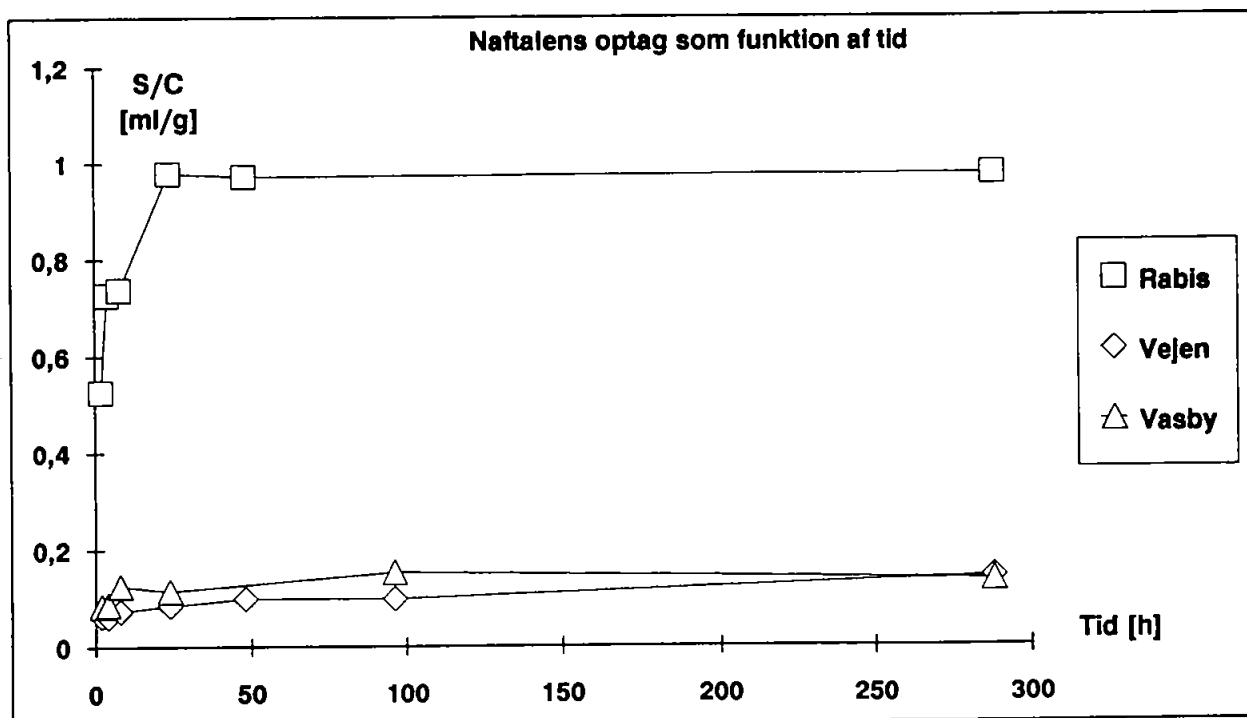
På figur 5.1, 5.2 og 5.3 ses forløbet af de tre kinetikforsøg. Som det ses, indtræder ligevægt efter et tidsrum på 2-3 døgn. Ligevægt ses som en udfladning af kurven. At kurven for benzen ikke er helt affladet, er sandsynligvis betinget af forsøgsusikkerheder. De opnåede resultater er forsøgt beskrevet ved hjælp af en two-site compartment model beskrevet af bl.a. Brusseau & Rao (1989). Se kapitel 2 for yderligere forklaring.



Figur 5.1 Kinetikforsøg med benzen



Figur 5.2 Kinetikforsøg med TCA



Figur 5.3 Kinetikforsøg med naphtalen

Tabel 5.1 Parametre i two-site compartment model bestemt for naftalen.

Akvi fermateriale	K_d ml/g	k_2 h^{-1}	F
Rabis bæk	0.97	0.122	0.45
Vejen 1	0.16	0.01	0.39
Vasby	0.13	0.19	0.45

En analyse af kinetikforsøget med naftalen gav parametrene vist i tabel 5.1. For TCA og benzen er den tilsvarende analyse ikke udført, da K_d er lille, og kinetiske effekter på transporten derfor er negligeble (se iøvrigt 2.2.2).

5.2 Batch isothermer

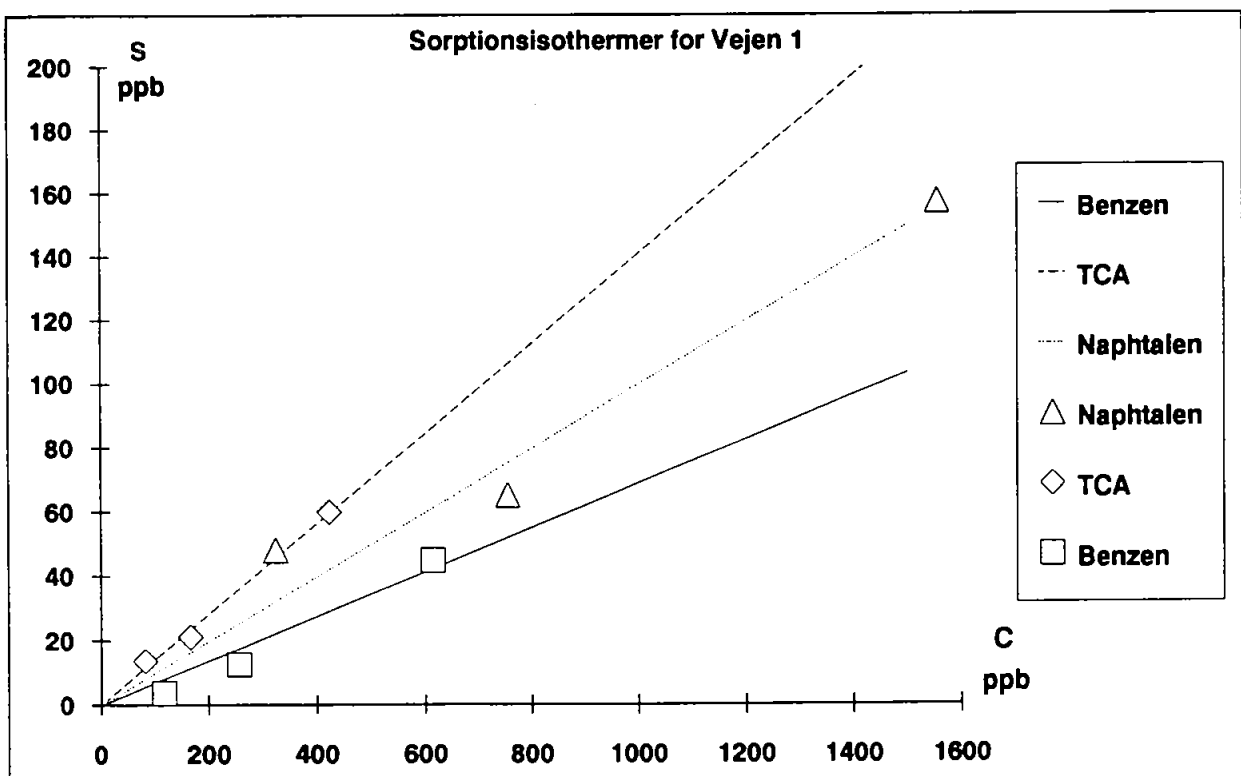
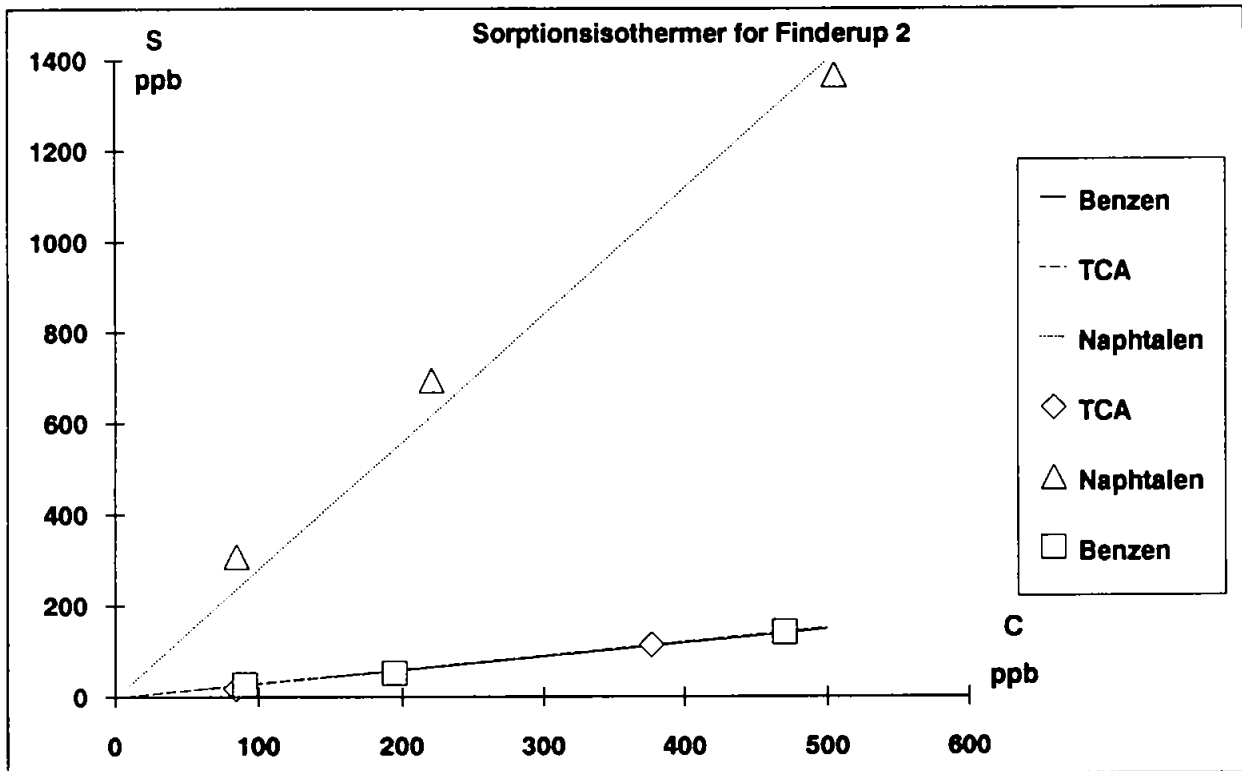
Det generelle billede for alle akvi fermaterialer er, at isothermerne for de tre stoffer er lineære. Dette betyder at K_d kan estimeres udfra formen:

$$S = K_d \cdot C \text{ hvor}$$

$$S = (C_0 - C) \cdot V/M$$

C_0 er startkoncentration (blind), C er den aktuelle koncentration, V er volumenet af væske, M er massen af akvi fermaterialet og S koncentrationen på sorbenten.

På figur 5.4 ses eksempler på isothermer for de tre stoffer. Alle datapar ($C;S$) er samlet i appendix 2. I tabel 5.2 er de fundne værdier af K_d for alle tre stoffer angivet sammen med 95 % konfidensintervallet.



Figur 5.4 Isothermer for benzen, TCA og naphtalen.

Tabel 5.3 Oversigt de ved batchforsøg fundne værdier af K_d

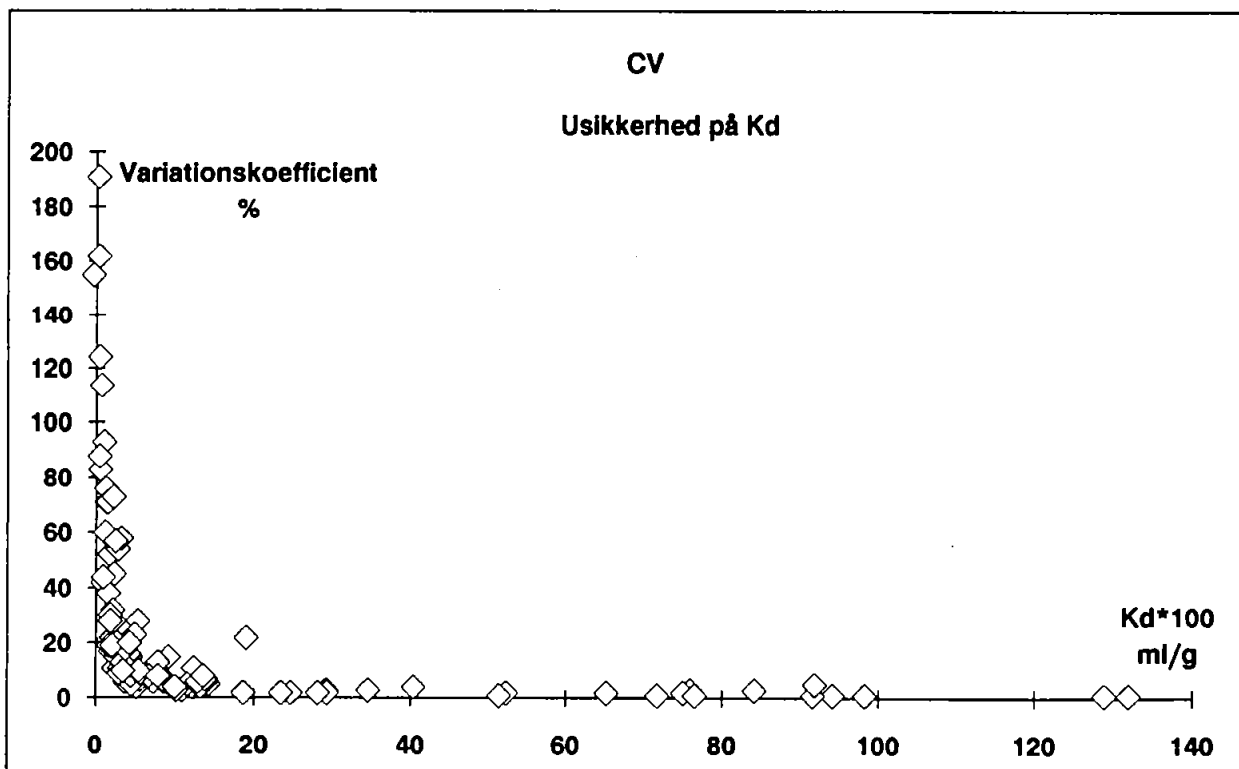
Akvi fermateriale	Benzen		TCA		Naphtalen	
	K_d ml/g	95% C.I.	K_d ml/g	95% C.I.	K_d ml/g	95% C.I.
Allerød 1	0.087	0.065-0.109	0.104	0.074-0.134	0.748	0.468-1.028
Allerød 2	0.119	0.017-0.221	0.149	0.139-0.159	1.034	0.823-1.245
Borris	0.036	0.014-0.058	0.050	0.015-0.085	0.247	0.213-0.281
Brande 1	0.051	0.034-0.068	0.154	0.085-0.223	0.657	-1.68-2.995
Brande 2	0.069	0.052-0.086	0.298	-.178-0.773	0.924	0.772-1.076
Finderup 1	0.013	-.038-0.064	0.044	0.007-0.081	-	
Finderup 2	0.298	0.264-0.332	0.303	0.119-0.486	2.799	2.179-3.419
Flakkebjerg	1.298	1.068-1.524	1.547	-1.80-4.89	7.381	4.679-10.08
Gundestrup 1	0.035	0.018-0.052	-		0.122	0.075-0.169
Gundestrup 2	0.100	0.070-0.130	0.134	0.077-0.192	0.580	0.468-0.692
Herborg	0.646	0.538-0.754	0.545	0.490-0.600	15.68	13.70-17.66
Hornum	0.377	0.300-0.454	0.912	0.838-0.985	2.971	2.343-3.599
Rabis bæk	0.125	0.060-0.190	0.157	-.012-0.327	0.803	0.596-1.010
Stevns	0.354	0.190-0.518	0.719	0.165-1.272	2.184	2.059-2.309
Tirstrup 1	0.123	0.089-0.157	0.189	0.095-0.284	0.765	0.666-0.864
Tirstrup 2	0.111	0.068-0.154	0.152	0.112-0.191	0.413	0.301-0.525
Tylstrup	0.179	0.153-0.205	0.289	0.231-0.347	1.989	1.688-2.290
Vasby	0.062	0.028-0.096	0.205	0.106-0.305	0.154	-.214-0.522
Vejen 1	0.069	0.039-0.099	0.141	0.118-0.164	0.100	0.066-0.134
Vejen 2	0.187	0.105-0.269	0.201	0.114-0.288	1.139	0.971-1.307
Vorbasse 1	0.048	0.031-0.065	0.159	0.086-0.231	-	
Vorbasse 2	0.050	0.041-0.059	0.139	-.006-0.284	0.145	0.128-0.162
Vorbasse 3	0.232	0.180-0.284	0.403	0.327-0.479	6.029	2.484-9.574
Ålborg	0.150	0.135-0.164	0.582	0.054-1.110	0.253	0.150-0.356
Årslev	0.288	0.180-0.396	0.840	0.782-0.899	0.566	0.398-0.734

6. Diskussion

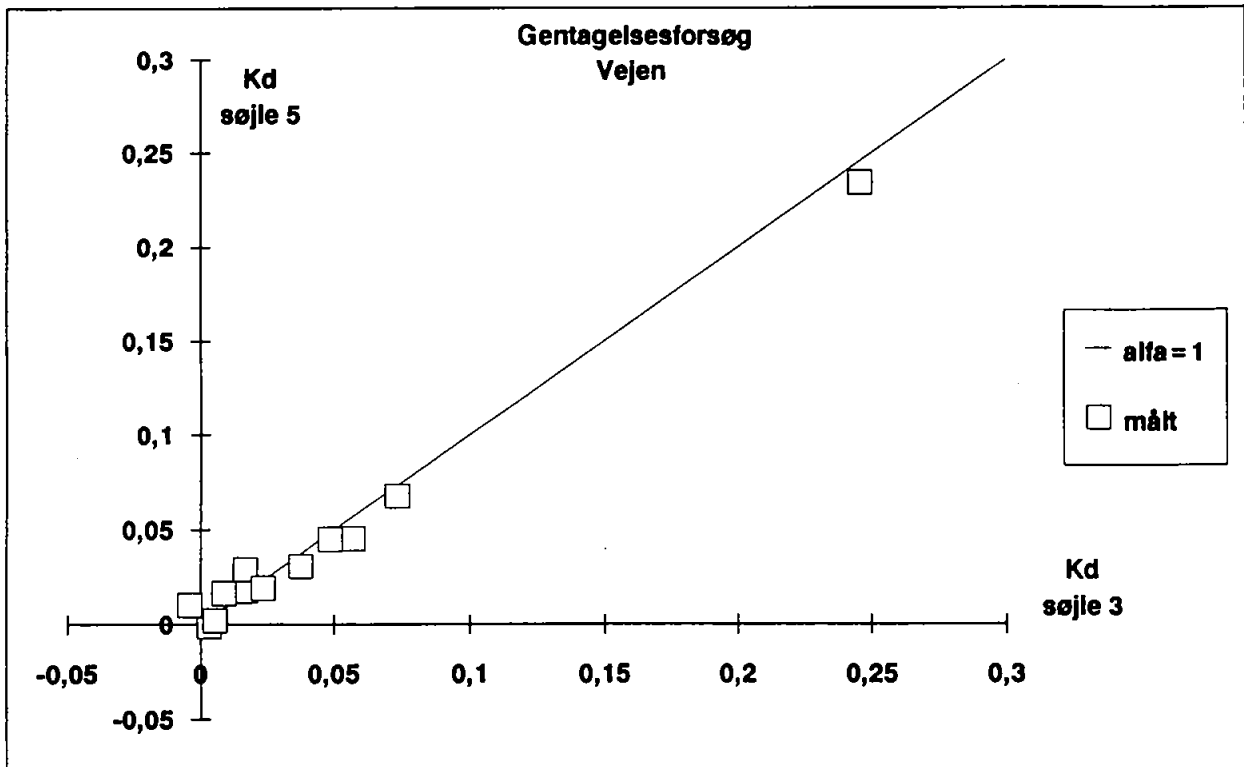
6.1 Søjleforsøg

6.1.1 Forsøgsteknik

Det generelle billede af de fundne distributionskoefficienters usikkerheder kan ses på figur 6.1. Det iagttages ikke overraskende, at den relative usikkerhed er faldende for stigende værdier af K_d . Denne tendens afspejler, at den absolutte usikkerhed (primært analyseusikkerheden) er af samme størrelsesorden for alle stoffer. Det generelle billede er, at for $K_d > 0.04$ ml/g er usikkerheden (C.V.) mindre end 25 %. For værdier af $K_d < 0.04$ ml/g er usikkerheden varierende fra 25-200 %.



Figur 6.1 Usikkerhederne på K_d udtrykt som Variationskoefficienten (C.V.) i %. K_d værdierne er multipliceret med 100.



Figur 6.2 K_d afbildet mod K_d i et gentagelsesforsøg med Vejen 1 materiale.

Reproducerbarheden i forsøgsproceduren kan vurderes ud fra to parallel forsøg i serie 1 med akvifer materialet fra Vejen 1. På figur 6.2 kan man se K_d værdierne for de enkelte stoffer for de to identiske søjler afbildet mod hinanden. Sammenholdt med de generelle usikkerheder ses der at være en overordentlig god overensstemmelse mellem gentagelserne. Regressionsanalyse giver følgende sammenhæng mellem K_d værdierne: $K_d(\text{søjle 5}) = 1,054 \cdot K_d(\text{søjle 3})$, $R^2 = 0,987$. Med de beregnede usikkerheder på parametrene i regressionsligningen kan det ikke udelukkes på et 95 % konfidensniveau, at hældningen er 1. Den anvendte procedure til pakning af søjler, såvel som søjlernes design og prøveudtagningsproceduren vurderes ud fra dette forsøg at være tilfredsstillende.

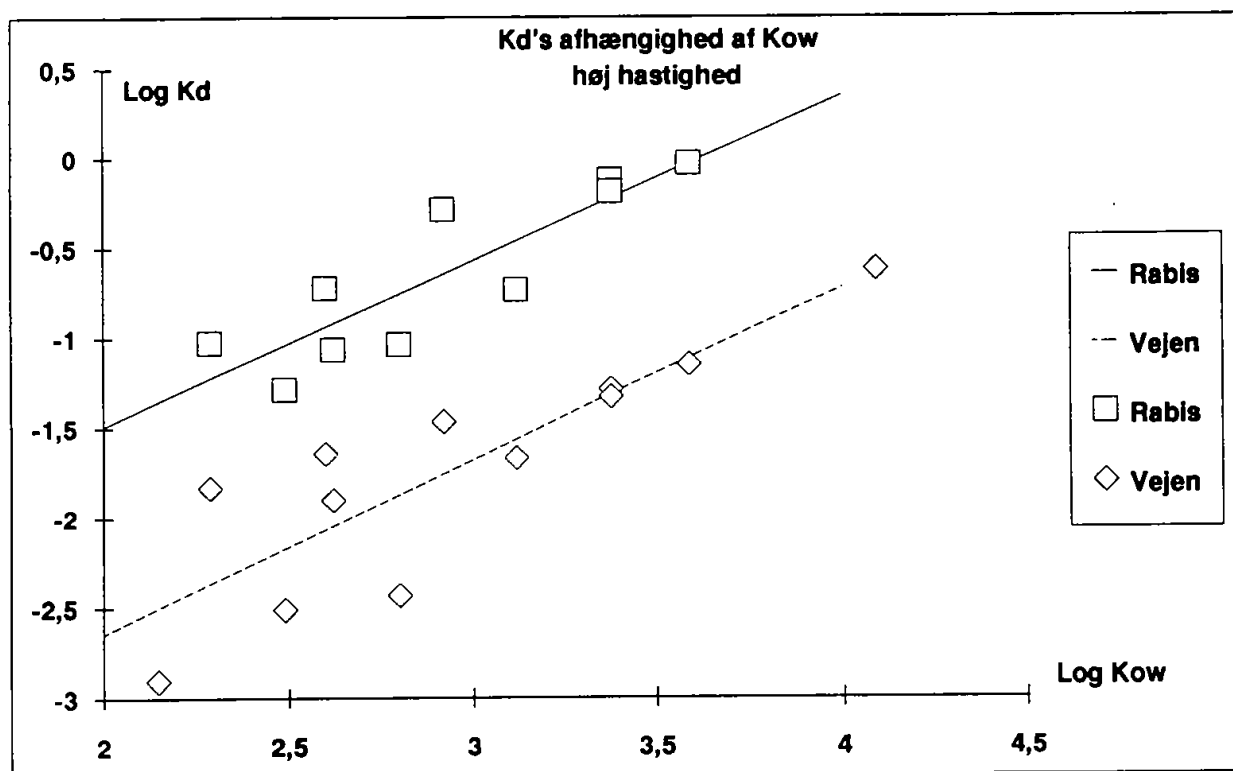
6.1.2 Afhængighed af K_{ow}

På figurene 6.3, 6.4 og 6.5 er K_d 's afhængighed af K_{ow} afbildet. Afbildningerne er vist serievis. Som generel tendens ses det, at K_d er stigende for stigende K_{ow} . Dette indikerer en vis sammenhæng mellem K_d og det organiske stofindhold i jorden. I tabel 6.1 er regressionsparametrene for plottene sammenholdt med litteraturværdier. I tabel 6.1 kan det aflæses, at r^2 værdierne opnået i dette forsøg generelt er lave sammenholdt med litteraturværdierne. De refererede værdier stammer fra forsøg udført med sorbenter med væsentligt højere indhold af organisk stof. De dårligere sammenhænge mellem K_d og K_{ow} indikerer, at sorptionsprocessen ikke udelukkende er knyttet til akvifermaterialiets indhold af organisk stof.

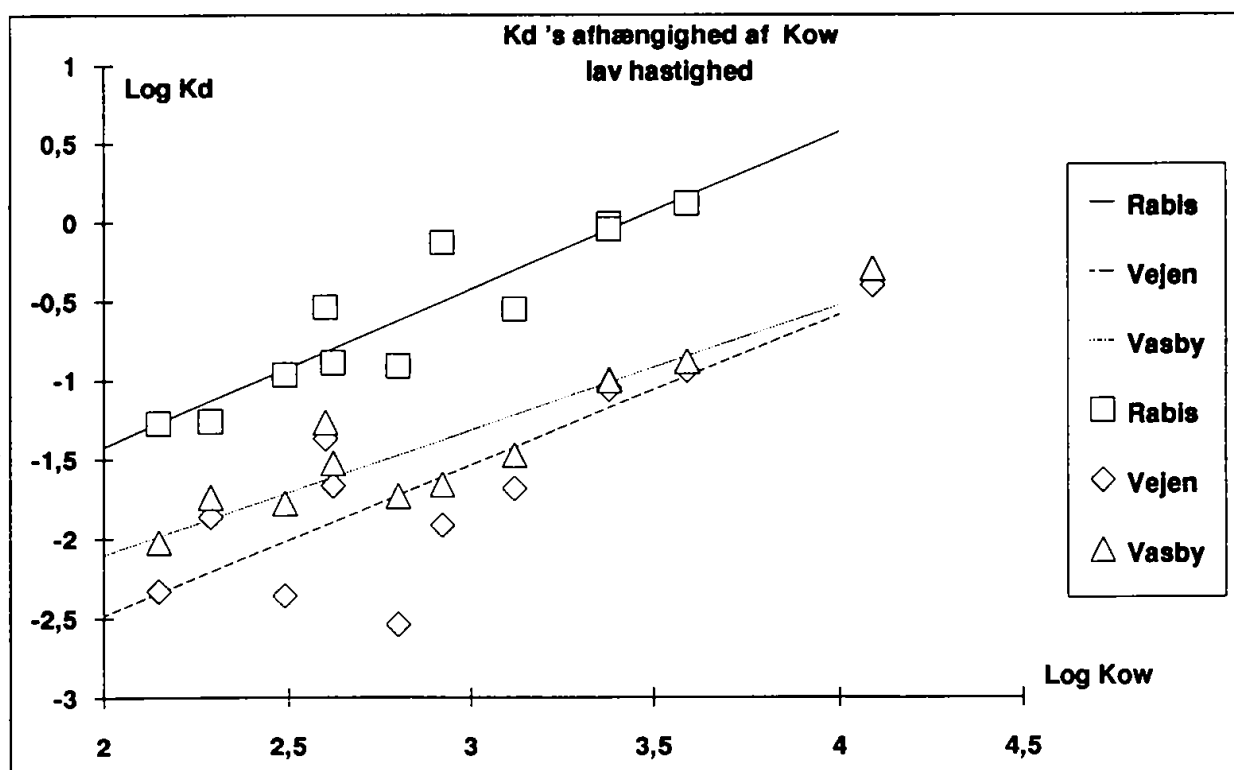
For alle tre akvifermaterialer ses det, at afhængigheden af K_{ow} er mindre (a mindskes, b øges) ved en perkolatmatrix fremfor en grundvandsmatrix. Dette fænomen er sandsynligvis et udtryk for, at de mere hydrofobe stoffer (højere K_{ow}) er tilbøjelige til at bindes til det opløste organiske stof i perkolatet. Som beskrevet i Kjeldsen & Larsen (1988) vil den ovennævnte effekt netop ses, som en affladning af den lineære kurve, asymptotisk tilnærmende forholdet mellem jordens og perkolatets indhold af organisk stof for store værdier af K_{ow} .

Tabel 6.1 Regressionsparametre i udtrykket: $\log K_{oc} = a \cdot \log K_{ow} + b$ sammenholdt med litteraturværdier. $\log K_{oc} = \log (K_d / f_{oc})$.

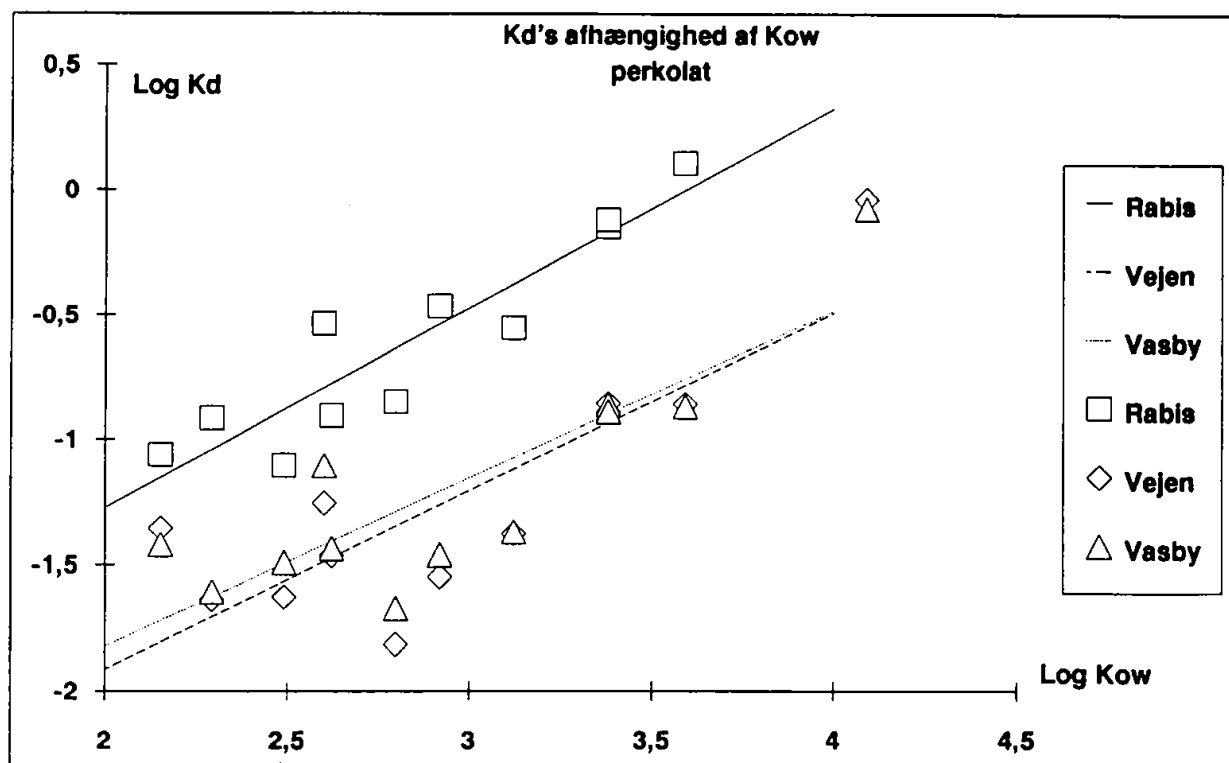
Serie	Akvifer	a	b	r^2
1	Rabis	0.92	0.82	0.76
2	Rabis	1.00	0.73	0.85
3	Rabis	0.80	1.28	0.85
1	Vejen 1	0.83	-0.28	0.80
2	Vejen 1	0.95	-0.57	0.69
3	Vejen 1	0.71	0.49	0.70
2	Vasby	0.79	-0.08	0.85
3	Vasby	0.29	2.88	0.53
Karickhoff et al (1979)		1.00	-0.21	1.00
Means et al (1980)		1.00	-0.32	0.98
Schwarzenbach & Westall (1981)		0.72	0.49	0.95



Figur 6.3 Sammenhæng mellem $\log K_d$ og $\log K_{ow}$ ved høj flowhastighed.



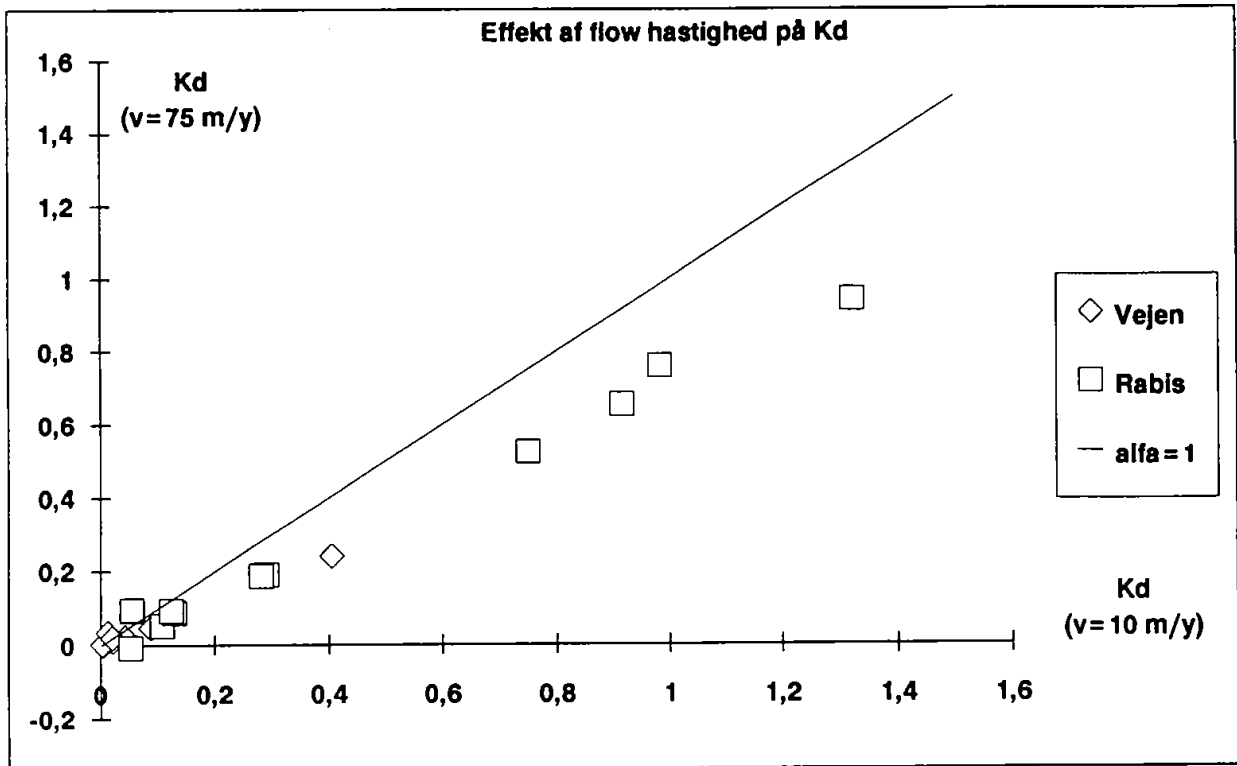
Figur 6.4 Sammenhæng mellem $\log K_d$ og $\log K_{ow}$ ved lav flowhastighed.



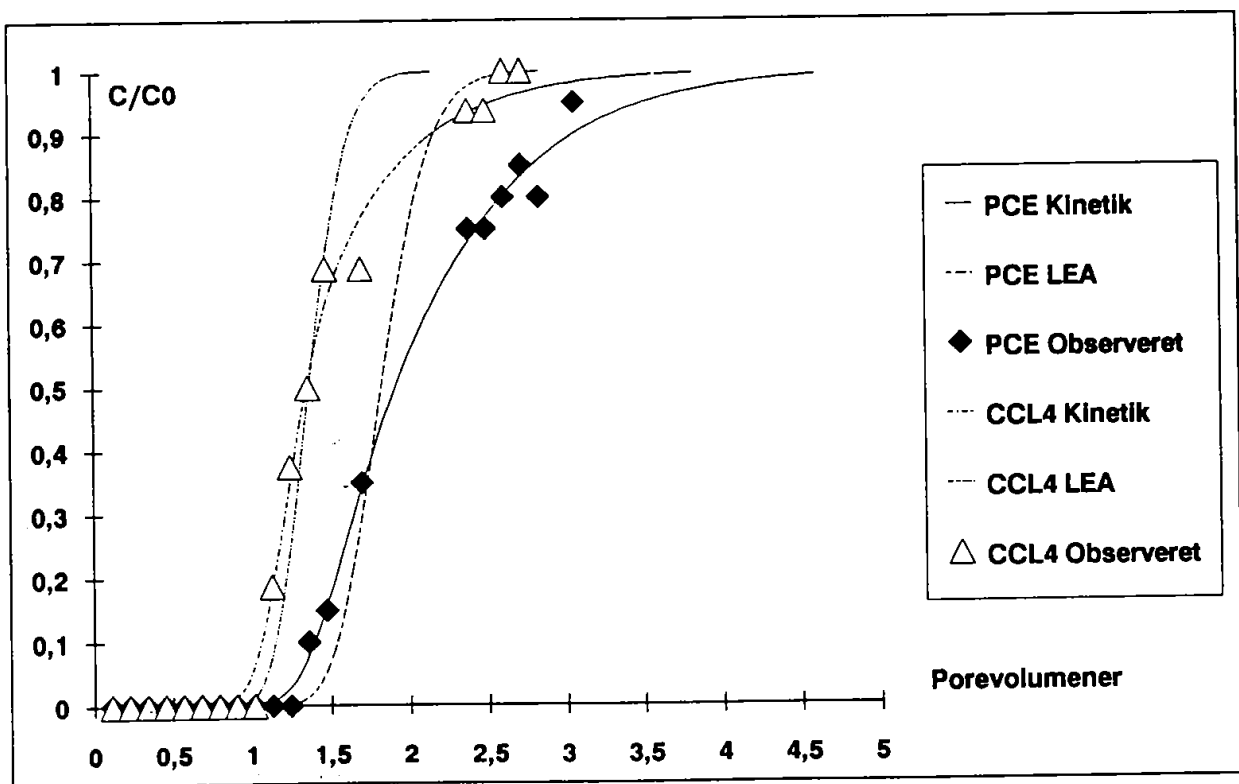
Figur 6.5 Sammenhæng mellem $\log K_d$ og $\log K_{ow}$ ved perkolatmatrix.

6.1.3 Flowhastighed

Effekten af flowhastigheden er undersøgt ved en porehastighed på hhv. 10 m/y og 75 m/y, begge relativt lave set i en grundvands sammenhæng. På figur 6.6 er K_d for de to forsøg afbildet mod hinanden. Der ses at være en tydelig effekt, idet K_d fundet ved den lave hastighed er større end K_d fundet ved den høje hastighed. Ved regressionsanalyse er følgende sammenhæng fundet: $K_d(75 \text{ m/y}) = 0.72 \cdot K_d(10 \text{ m/y})$, $r^2 = 0.99$. Hældningen er signifikant forskellig fra 1 på et 99 % konfidensniveau. Dette afspejler et kinetisk fænomen idet bla. Brusseau & Rao (1989) har vist, at den sande værdi af R er hastighedsuafhængig. Ved at anvende en kinetisk two-site model som beskrevet i kapitel 2 i stedet for antagelsen om lokal ligevægt, kan man opnå en opsplitning af de betydende parametre i processen. Den væsentligste parameter til beskrivelse af kinetikken indflydelse er som nævnt det såkaldte Damkohler tal ω . I dette forsøg har Brusseau et al (1989) vist at, der opnås værdier for ω i området 0.5-1.5 for forsøget med hurtig strømningshastighed, og 4-10 for forsøget med langsom strømningshastighed.



Figur 6.6 K_d afbildet mod K_d for to porehastigheder og to akvifermaterialer

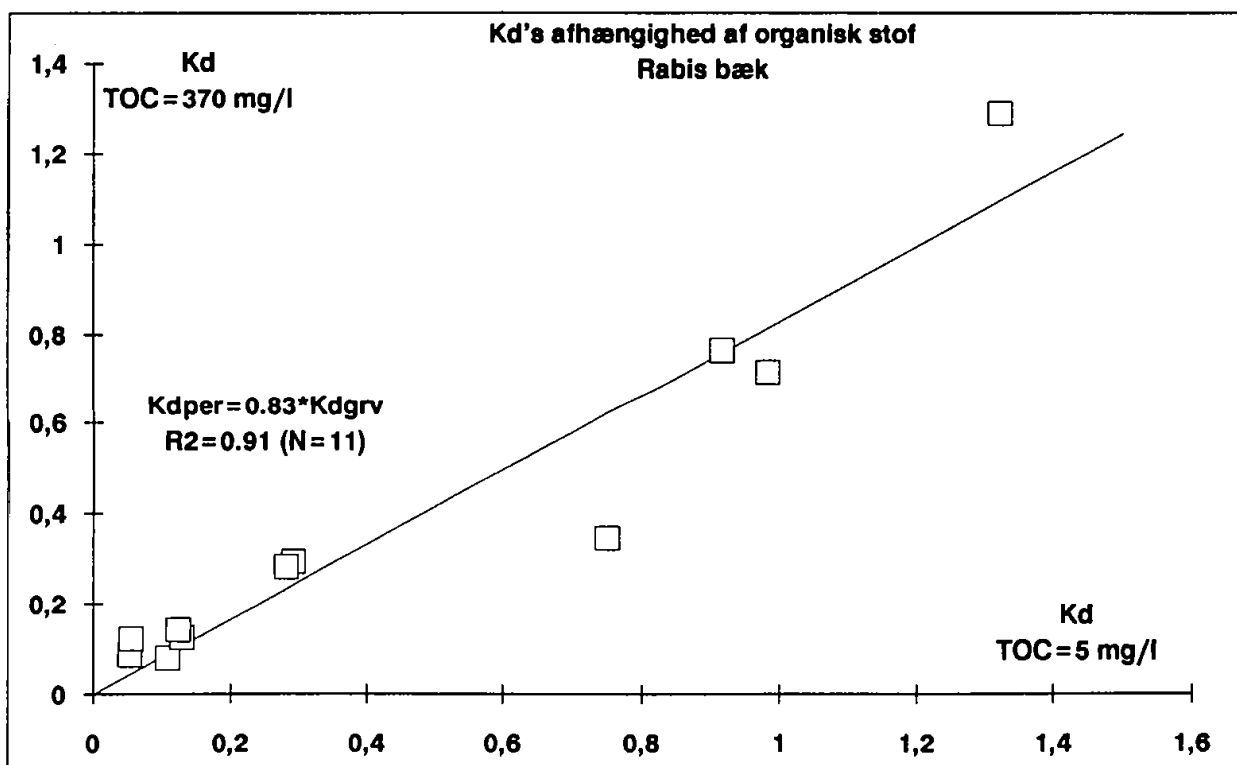


Figur 6.7 Gennembrudskurver for tetrachlormethan (CCL_4) og tetrachlorethylen (PCE), Rabis bæk, høj hastighed, søjle 1*.

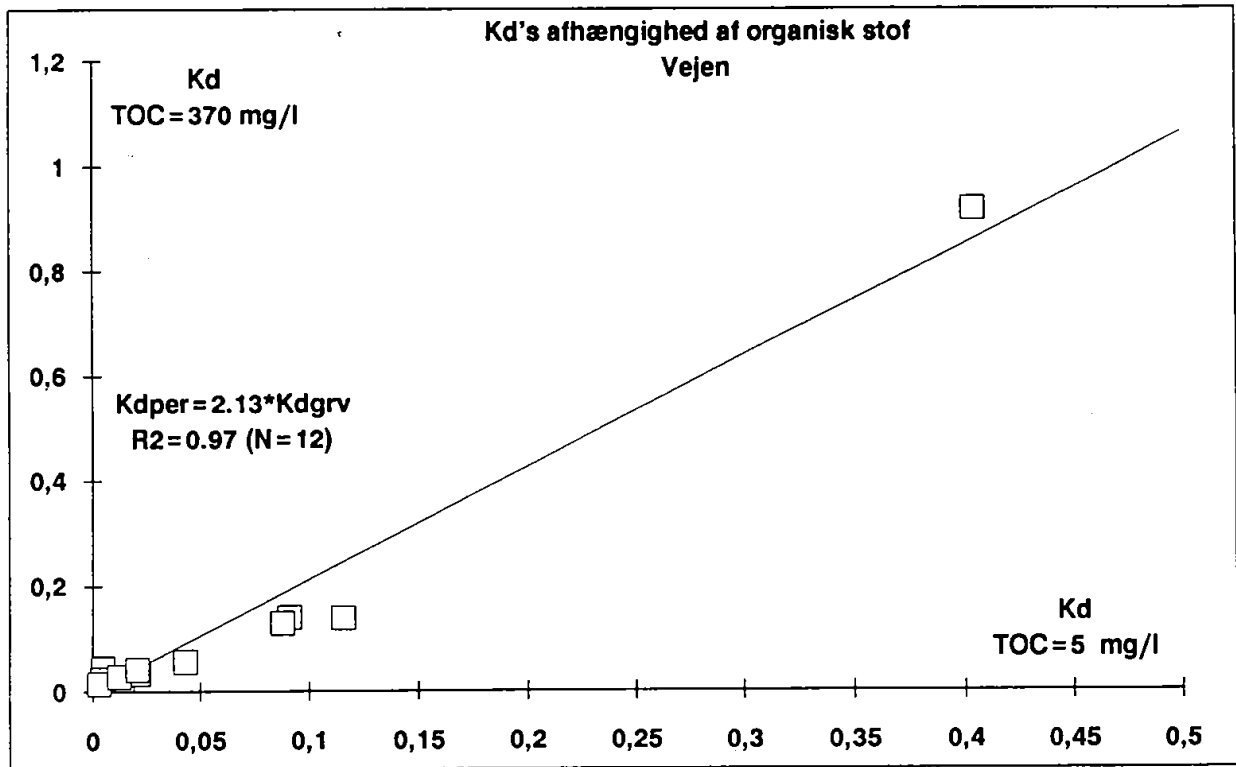
På figur 6.7 er fittede gennembrudskurver for Rabis bæk materialet ved høj hastighed vist for både two-site og LEA modellen. Som det ses af figuren er forklaringssejnen for two-site modellen væsentlig højere. De højere Damkohler tal opnået i forsøget med lav hastighed indikerer, at R værdierne opnået ved fitning af gennembrudskurverne til LEA modellen ved lav hastighed er upåvirkede eller kun svagt påvirkede af kinetiske effekter, og derfor er de sande værdier.

6.1.4 Opløst organisk stof

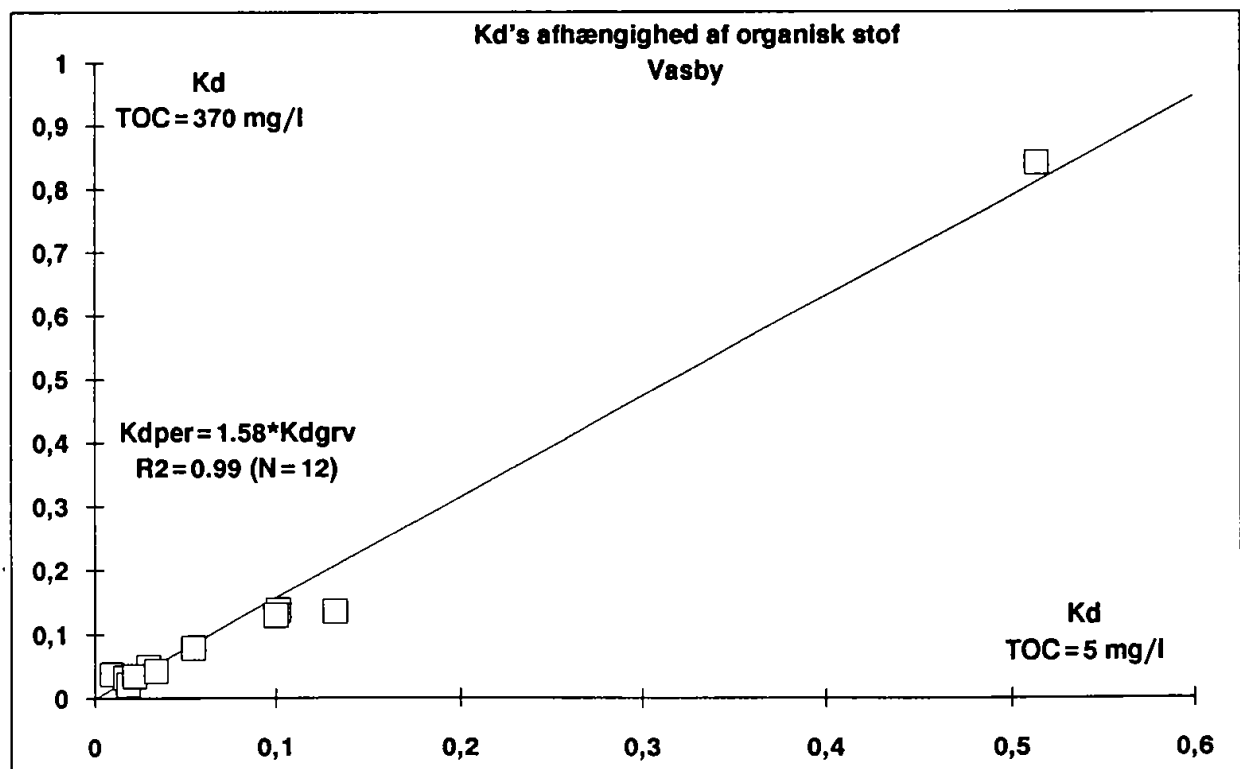
På figurene 6.8, 6.9 og 6.10 er K_d 's afhængighed af det opløste organiske stof, målt som TOC, vist. Resultaterne for de tre akvifermaterialer viser ikke samme tendens, idet Rabis bæk skiller sig ud ved at have mindre værdier af K_d for høje indhold af opløst organisk stof. Ved regressionsanalyse fås følgende korrelationer: Rabis bæk: $K_d(370 \text{ mg/l}) = 0.83 \cdot K_d(5 \text{ mg/l})$, $r^2 = 0.91$; Vejen 1: $K_d(370 \text{ mg/l}) = 2.13 \cdot K_d(5 \text{ mg/l})$, $r^2 = 0.97$;



Figur 6.8 K_d afbildet mod K_d for to forskellige indhold af organisk stof i væskematrixen, Rabis bæk akvifer.



Figur 6.9 K_d afbildet mod K_d for to forskellige indhold af organisk stof i væskematrixen, Vejen 1 akvifer.



Figur 6.10 K_d afbildet mod K_d for to forskellige indhold af organisk stof i væskematrixen, Vasby akvifer.

Vasby: $K_d(370 \text{ mg/l}) = 1.58 \cdot K_d(5 \text{ mg/l})$, $r^2 = 0.99$. Enfield et al (1989) har udviklet en teori for transport med opløst organisk makromolekylært stof. Efter denne teori ville en afbildning som på figur 6.8 være af form som en logaritmefunktion, hvor affladningen er styret af indholdet af opløst organisk stof. Kurverne, der her er afbildet, ser ikke ud til at være i overensstemmelse med den udviklede teori, idet både materialerne fra Vejen 1 og Vasby giver en større tilbageholdelse ved tilstedeværelsen af opløst organisk stof. En forklaring på dette kan være at det opløste organiske stof sorberes på de faste overflader og derved forøger antallet af sorption sites for de specifikke stoffer.

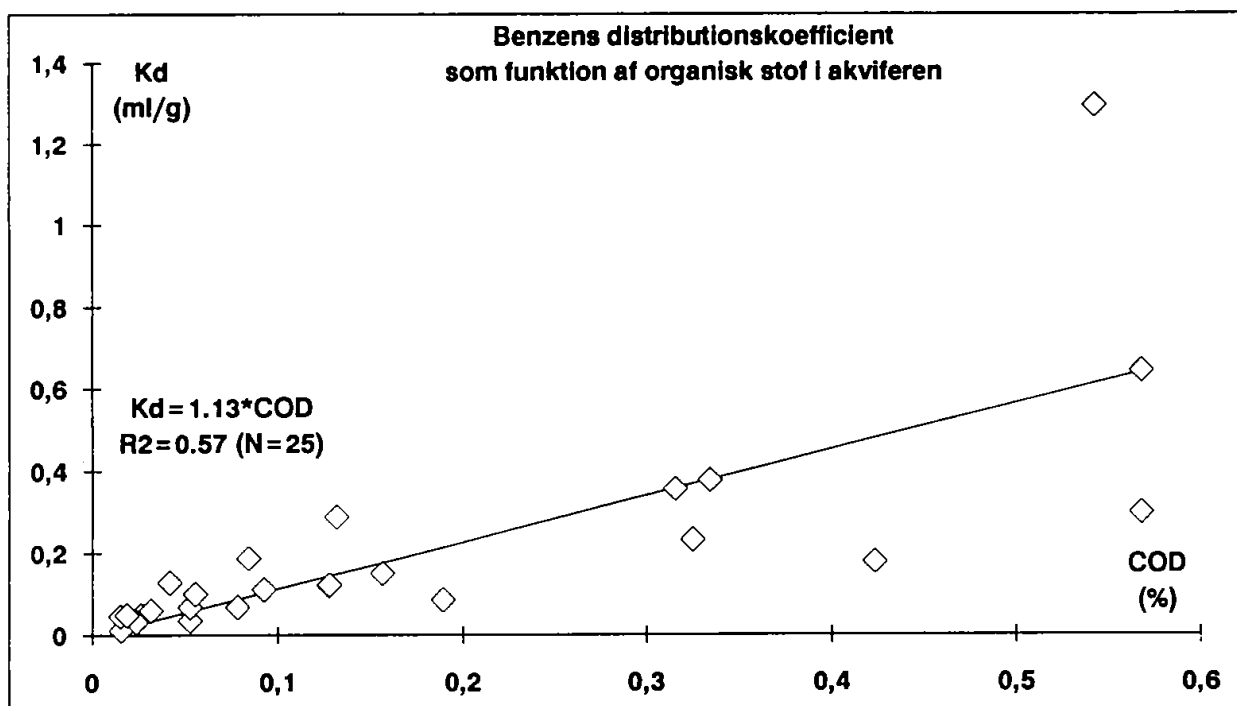
6.2 Batchforsøg

6.2.1 Forsøgsteknik

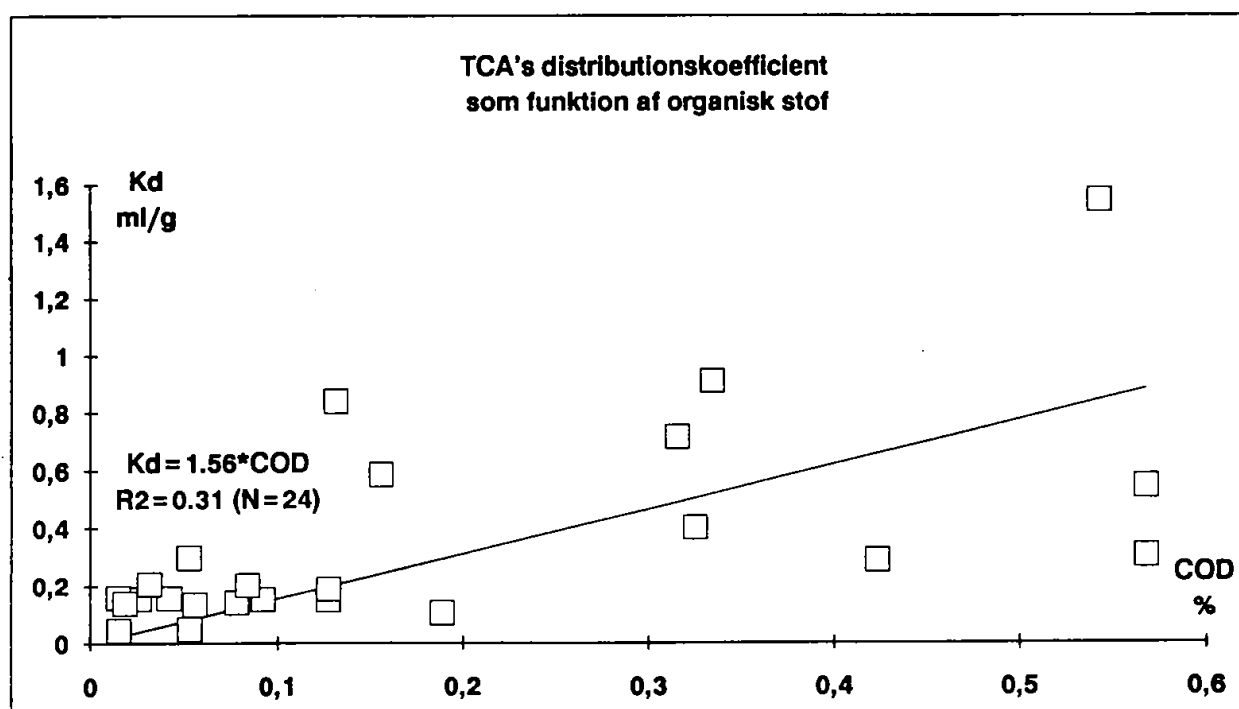
Der er udført batchforsøg med tre organiske stoffer på 25 akvifermaterialer. Usikkerheden på bestemmelsen af K_d er generelt af størrelsesordenen 10-20 % udtrykt som C.V.. Enkelte bestemmelser er dog behæftet med usikkerheder på op til 100 %. For et antal af prøverne er beregningen af K_d baseret på 2 målepunkter, idet enkelte glas har været utætte eller er knækkede under forsøget. Generelt anses den anvendte forsøgsteknik som tilfredsstillende, men en større præcision på resultaterne (K_d) kan opnås ved at forøge antallet af punkter på isothermerne.

6.2.2 Akvifermaterialets effekt

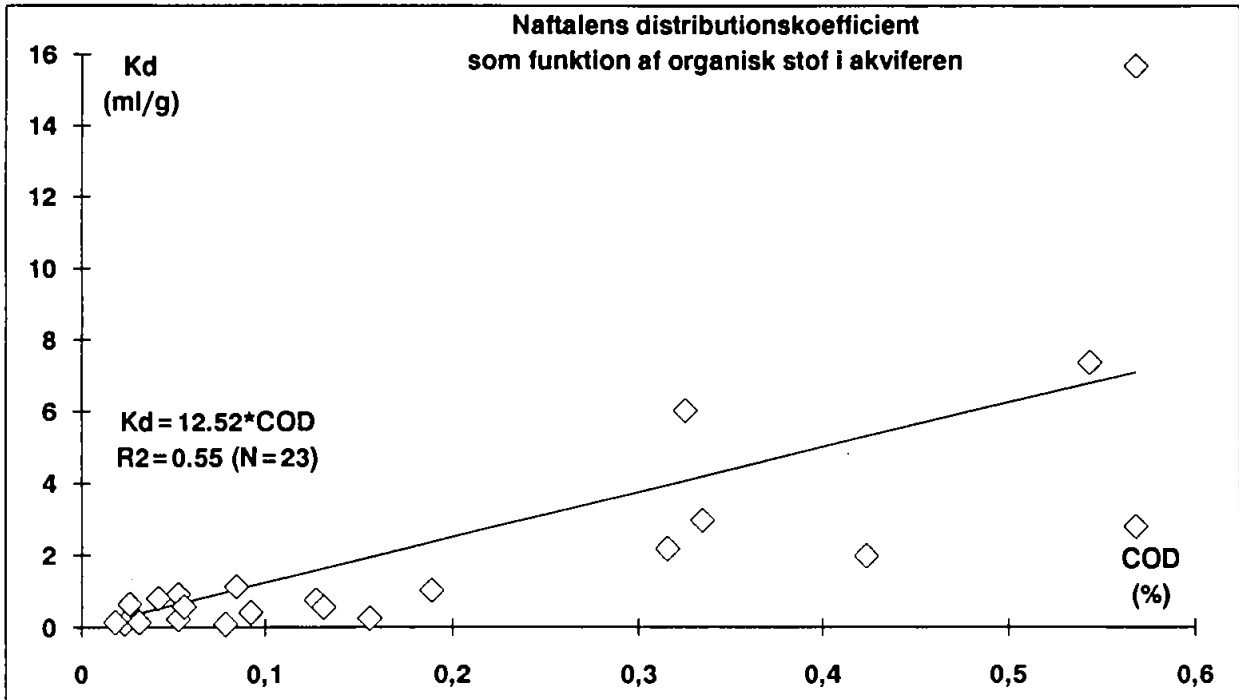
Sammenhængen mellem indholdet af organisk stof i akvifermaterialet og distributionskoefficienten er vist på figur 6.11, 6.12 og 6.13 for de tre undersøgte stoffer. For alle tre forsøg er der foretaget regressionanalyser af typen $K_d = a + b \cdot \text{COD} + c \cdot \text{overfladeareal}$. For alle tre stoffer viste det sig, at eneste signifikante parameter var b , dvs. indholdet af organisk stof. Forklaringen af den samlede varians er dog ikke for noget stof overvældende, idet r^2



Figur 6.11 K_d for benzen afbildet mod indholdet af organisk stof i akvifer-materialerne målt som COD.



Figur 6.12 K_d for TCA afbildet mod indholdet af organisk stof i akvifer-materialerne målt som COD.



Figur 6.13 K_d for naftalen afbildet mod indholdet af organisk stof i akviferematerialerne målt som COD.

maximalt er af størrelsesordenen 0.6. Dette indikerer, at en stor del af sorptionen styres af andre parametre end de her undersøgte. De her fundne resultater er i overensstemmelse med Stauffer (1988), der undersøgte 7 akviferematerialer og kom til en lignende konklusion. Han inddrog udover de to ovennævnte parametre yderligere parametre som indholdet af jernoxider, CEC og specielle lermineraller. De her fundne resultater viser, at hvis man er interesseret i at kende tilbageholdelsen af organiske stoffer i akviferematerialer, er det nødvendigt at foretage forsøg med det aktuelle materiale for at opnå denne viden, idet estimation udfra simple parametre kan være behæftet med store fejl.

6.2.3 Kinetik

De kinetiske forsøg viste, at ligevægt tilnærmelsesvis indtrådte efter 3 døgn. Dette er i overensstemmelse med, hvad der tidligere er fundet både

7. Konklusion

Der er udført undersøgelser til fastlæggelse af sorptionsforhold i akvifer-materialer. Der er udført 9 søjleforsøg med 12 organiske stoffer, 2 flow-hastigheder, 3 akvifermaterialer og en grundvands- og en perkolatmatrix. Yderligere er der udført batchforsøg med 25 akvifermaterialer og tre organiske stoffer til fastlæggelse af distributionskoefficienter, samt kinetikforsøg med tre udvalgte akvifermaterialer til yderligere belysning af de kinetiske aspekter. De udvalgte organiske stoffer er repræsentanter for olie og tjærestoffer samt organiske opløsningsmidler. Alle forsøg er udført i et koncentrationsområde, der er repræsentativt for niveauer fundet i felten. Det normale område har været 20-200 ppb med en enkelt undtagelse, hvor der er anvendt koncentrationer op til 1400 ppb.

7.1 Metoder

Der er opbygget en forsøgsopstilling til dynamisk bestemmelse af distributionskoefficienter. Systemet er helt i rustfrit stål for at forhindre tab til omgivelserne. Systemet har vist sig velegnet til bestemmelse af flere stoffers sorptionsegenskaber på en gang for et begrænset antal akvifermaterialer. Da der udtages et relativt stort antal prøver med store koncentrationsforskelle er analyseteknikker som GC og HPLC velegnede. Metoden er ret arbejdskrævende på grund af det store analysearbejde og dermed relativ dyr. Det er muligt at bestemme distributionskoefficienter ned til 0.04 ml/g med en usikkerhed af størrelsesorden 20 % på parameteren. Man skal dog være opmærksom på, at små fejl i fastlæggelsen af porevolumen introducerer store fejl i værdien af K_d , ved lave værdier af denne parameter. Metoden er derfor ikke specielt anvendelig for stoffer, der ikke tilbageholdes i nævneværdig grad, hvis nøjagtig information kræves.

Bestemmelse af distributionskoefficienter ved batchforsøg er en meget benyttet metode. I denne undersøgelse er benyttet 10 ml reagensglas, dvs. meget små mængder. Dette kræver, sammenholdt med de små koncentrationsforskelle der ønskes målt, en meget nøjagtig analysemetode, såsom ^{14}C teknik, der er anvendt i dette forsøg. Metoden er hurtig og billig, idet

analysearbejdet er beskedent sammenholdt med arbejdsindsatsen i et søjleforsøg. De opnåede værdier af K_d er målt ned til 0.05 ml/g med en usikkerhed i størrelsesordenen 10 %.

7.2 Kinetik

Informationer om kinetiske forhold i sorptionsprocessen kan dels fås direkte fra de dynamiske forsøg, hvor formen af gennembrudskurven giver de nødvendige oplysninger, dels fås fra batchforsøg hvor K_d 's tidsafhængighed bestemmes. I dette forsøg er begge dele gjort. Ved batchforsøg findes, at tiden der går før ligevægt indtræder, for alle tre undersøgte stoffer er af størrelsesordenen 2-3 døgn. Ca. 50 % af sorptionen sker momentant eller indenfor få timer. Der er ved søjleforsøgene fundet forskel på de værdier af K_d , der bestemmes ved non-lineær fitning til en lokal-ligevægtsmodel, ved hastigheder der svarer til ca 10 m/y og 75 m/y. Da K_d er uafhængig af porehastigheden, gælder modellens antagelse om lokal ligevægt ikke ved den høje hastighed. Værdier af K_d fundet ved den lave porehastighed kan betragtes som sande værdier af parameteren. Der skal iagttages forsigtighed ved at overføre parametre bestemt ved søjleforsøg til felten, hvis ikke betingelsen om lokal ligevægt er overholdt. Hvis man har den sande værdi af parameteren, kan man normalt se bort fra kinetiske effekter på feltskala (afstand kilde-målepunkt > 30 m), idet opholdstiden i systemet da er høj sammenlignet med reaktionstiden.

7.3 Akvifermateriallets indflydelse

25 akvifermaterialers karakteristika: Indhold af organisk stof og COD, er bestemt. Ved en regressionsanalyse er der kun fundet en signifikant sammenhæng med indholdet af organisk stof udtrykt ved COD. Indholdet af COD varierer mellem 150-5500 mg/kg svarende til et TOC på 0.005-0.2 %. For tre undersøgte stoffer er der fundet lineære sammenhænge mellem K_d og COD med en værdi af R^2 på maksimalt 0.6. Dette indikerer, at sorptionsprocessen ikke udelukkende er styret af indholdet af organisk stof. En anden observation, der understøtter dette, er en relativ svag sammenhæng mellem

stoffernes $\log K_{ow}$ og K_d , sammenholdt med hvad der er opnået for jorde med et højere indhold af organisk stof, se tabel 6.1.

7.4 Grundvandets indflydelse

Der er udført søjleforsøg med henholdsvis perkolat og rent grundvand som matrix. Forsøgene blev udført med tre akvifermaterialer og gav ikke enslydende konklusioner, idet effekten mod forventning for to af akvifermaterialerne var en forøgning af K_d ved et højt indhold af opløst organisk stof. For det tredje akvifermateriale var der den modsatte effekt dvs. en formindskelse af K_d i en perkolatmatrix sammenholdt med rent grundvand. Effekten var for de fleste stoffers vedkommende mindre end 50 % på K_d .

7.5 anbefalinger

Ved en fremtidig vurdering af et stofs evne til at blive tilbageholdt i en akvifer under givne forudsætninger, anbefales det at udføre batchforsøg med de enkelte problemstoffer (^{14}C mærkede) og det aktuelle akvifermateriale, fremfor at estimere parametrene såfremt det er nødvendigt med et bare rimeligt datagrundlag. Hvis det er aktuelt at få informationer om et nærfelt af få meters udstrækning skal der yderligere udføres forsøg til fastlæggelse af kinetiske parametre da dette kan have stor indflydelse på stofudbredelsen.

8. Referencer

Brusseau, M.L., Larsen, T & T.H. Christensen (1989): An analysis of rate-limited sorption and nonequilibrium transport of organic chemicals in low organic carbon aquifer materials. Submitted to Water Ressources Research, October 1989

Brusseau, M.L. & P.S.C. Rao (1989): Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media. Critical Reviews in Environmental Control, 19 pp 33-99

Conradsen, K. (1984): En introduktion til statistik. IMSOR, DTH, Lyngby, Danmark.

Curran, C.M. & M.B. Thomson (1983): Leaching of trace organics into water from five common plastics. Ground Water Monitoring Review, 3, pp 68-71

Curtis, G.P., Roberts, P.V. & M. Reinhard (1986): A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer. 4. Sorption of organic solutes and its influence on mobility. Water Resources Research, 2, pp 2059-2067

Enfield, C.G., Bengtson, G. & R. Lindquist (1989): Influence of macromolecules on chemical transport. Env. Sci. Tech., 23 pp 1278-1286

Garbarini, D.R. & L.W. Lion (1986): Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluene and trichloroethylene. Env. Sci. Tech., 20, pp 1263-1269

Goerlitz, D.F. (1984): A column technique for determining sorption of organic solutes on the lithological structure of aquifers. Env. Cont. Tox., 32, pp 37-44

Grant, C.L. & W.R. Seitz (1982): The potential of fluorescence polarization for measuring sorption isotherms of organics. Soil Science, 133, pp 289-294

Gschwend, P.M. & Wu, S (1985): On the constancy of sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants. Env. Sci. Tech., 19, pp 90-96

Karickhoff, S.W., Brown, D.S. & T. Scott (1979): Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Res., 13 pp 241-248

Kjeldsen P. & Larsen T. (1988): Sorption af organiske stoffer i jord og grundvand. Rapport P5-1, Laboratoriet for Teknisk Hygiejne, Lossepladsprojektet

Larsen, T., Kjeldsen, P., Christensen T.H., Skov, B. & M. Refstrup (1988): Sorption of specific organics on aquifer materials of low organic carbon content. Contaminated soil '88. Eds: K. Wolf, W.J. van den Brink, F.J. Colon, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp 1155-1157

Larsen, T., Brusseau, M.L. & T.H. Christensen (1989): Predicting transport of naphtalene in low organic carbon content aquifer materials with data obtained from batch experiments. Submitted to Env. Sci. Tech., November 1989.

Mackay, D.M., Freyberg, D.L. & P.V. Roberts (1986): A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer. 1. Approach and overview of plume movement. Water Resources Research, 22, pp 2017-2029

Mackay, D. & B. Powers (1987): Sorption of hydrophobic chemicals from water: A hypothesis for the mechanism of the particle concentration effect. Chemosphere, 16, pp 745-757

Means, J.C., Wood, S.G., Hasset, J.J. & W.L. Banwart (1980): Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. Env. Sci. Tech., 14, pp 1524-1528

O'Connor, D.J. & Connolly (1980): The effects of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient. Water Research, 14, pp 1517-1523

Pedersen, J.K. (1987): Personlig samtale, LTH.

Pedersen, J.K. (1989): Available reduction capacity of aquifer materials. Presented at: Denitrification in soil and sediments; Symposium, Århus, Denmark, June 6-9, 1989.

Reynolds, G.W. & R.W. Gillham (1985): Adsorption of halogenated organic compounds by polymer materials commonly used in groundwater monitors. I: Proceedings Second Canadian/American Conference on Hydrogeology. Hazardous Wastes in Groundwater: A Soluble Dilemma, Banff, Alberta, Canada, June 25-29. National Water Well Association, Dublin, Ohio, USA, pp 125-132

Roberts, P.V., Goltz, M.N. & Mackay, D.M. (1986): A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer. 3. Retardation estimates and mass balances for organic solutes. Water Resources Research, 22, pp 2047-2058

Schwarzenbach, R.P. & J. Westall (1981): Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies. Env. Sci. Tech., 15, pp 1360-1367

Stauffer, T.B. (1987): Sorption of non-polar organics on minerals and aquifer materials. Ph. D. thesis, Faculty of the School of Marine Science, The College of William and Mary in Virginia, USA.

Sykes, A., McAllister, R.A. & J.B. Homolya (1986): Sorption of organics by monitoring well construction materials. Ground Water Monitoring Review, 6, pp 44-47

Toro, D.M. Di (1985): A particle interaction model of reversible organic chemical sorption. Chemosphere, 14, pp 1503-1538

Urano, K & C. Muata (1985): Adsorption of principal chlorinated organic compounds in soil. Chemosphere, 14, pp 193-199

Voice, T.C. & W.J. Weber (1985): Sorbent concentration effects in liquid solid partitioning. Env. Sci. Tech., 19, pp 789-796

Appendix

Appendix er opdelt i følgende underafsnit:

Appendix 1: Indeholder samtlige gennembrudskurver og statistiske parametre opdelt efter henholdsvis serie og søjler.

Appendix 2: Indeholder sammenhørende datapar af opløst og sorberet koncentration opnået i batchforsøg. Data er analyseret med en lineær model af formen $Y=a \cdot X$. Resultaterne findes i kapitel 5.

Appendix 3: Indeholder en gennemgang af den anvendte statistiske metode til fastlæggelse af parametre i strømningsmodellen, anvendt til evaulering af gennembrudskurverne.

Appendix 4: Kildetekst til Pascal programmer anvendt til at fastlægge parametrene.



Appendix 1

Appendix indeholder samtlige gennembrudskurver grupperet efter henholdsvis:

1: Serie, søjlenummer

2: Stoffernes $\log K_{ow}$ værdier

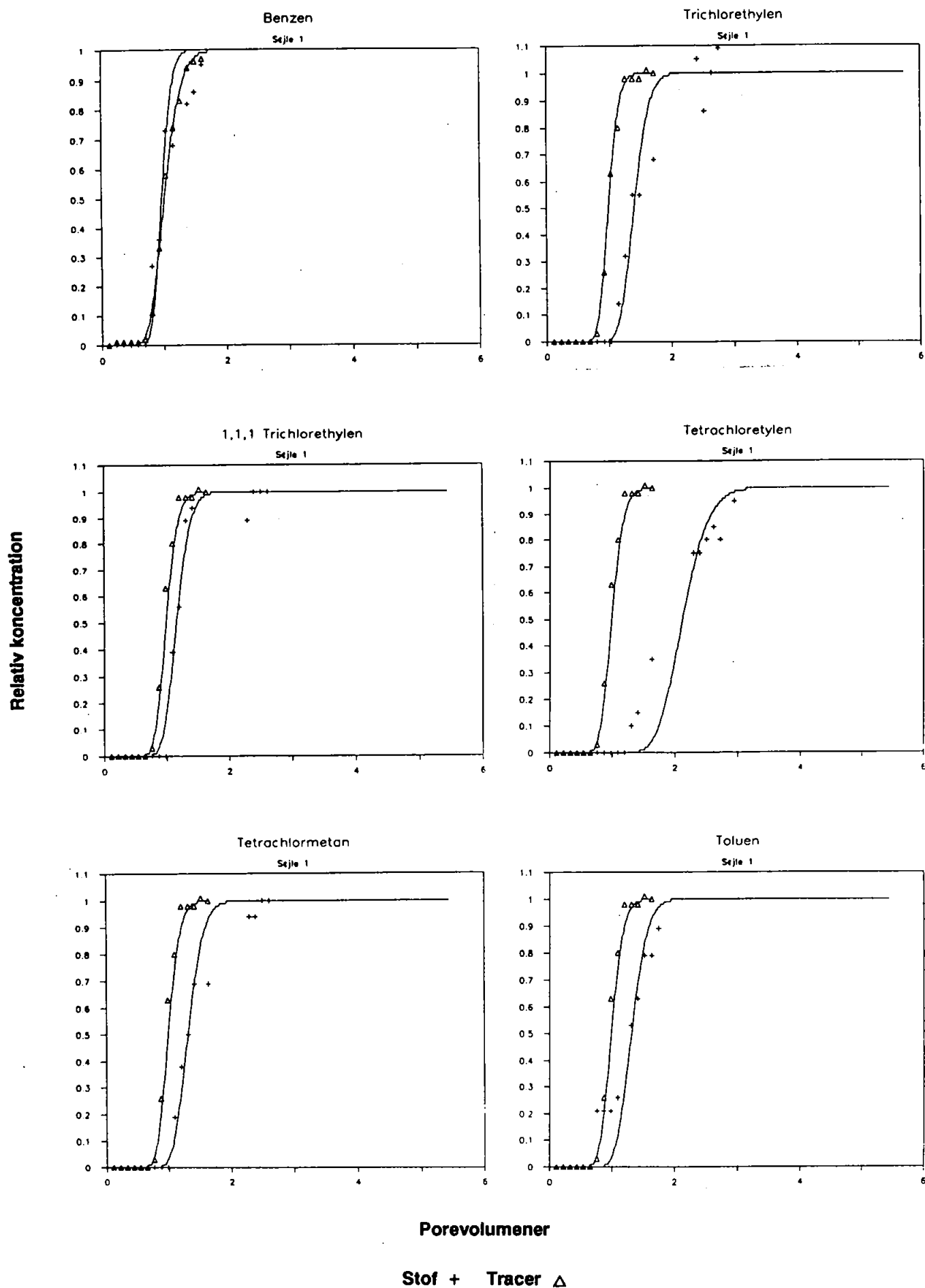
Tabel over søjlenummerering

Forsøgsserie	1	2	3
	Høj hast.	Lav hast.	Lav hast.
	Vand	Vand	Perkolat
Materiale	Rabis 1*	Rabis 1	Rabis 6
	Vejen 3*	Vejen 3	Vejen 8
	Vejen 5*	Vasby 5	Vasby 10

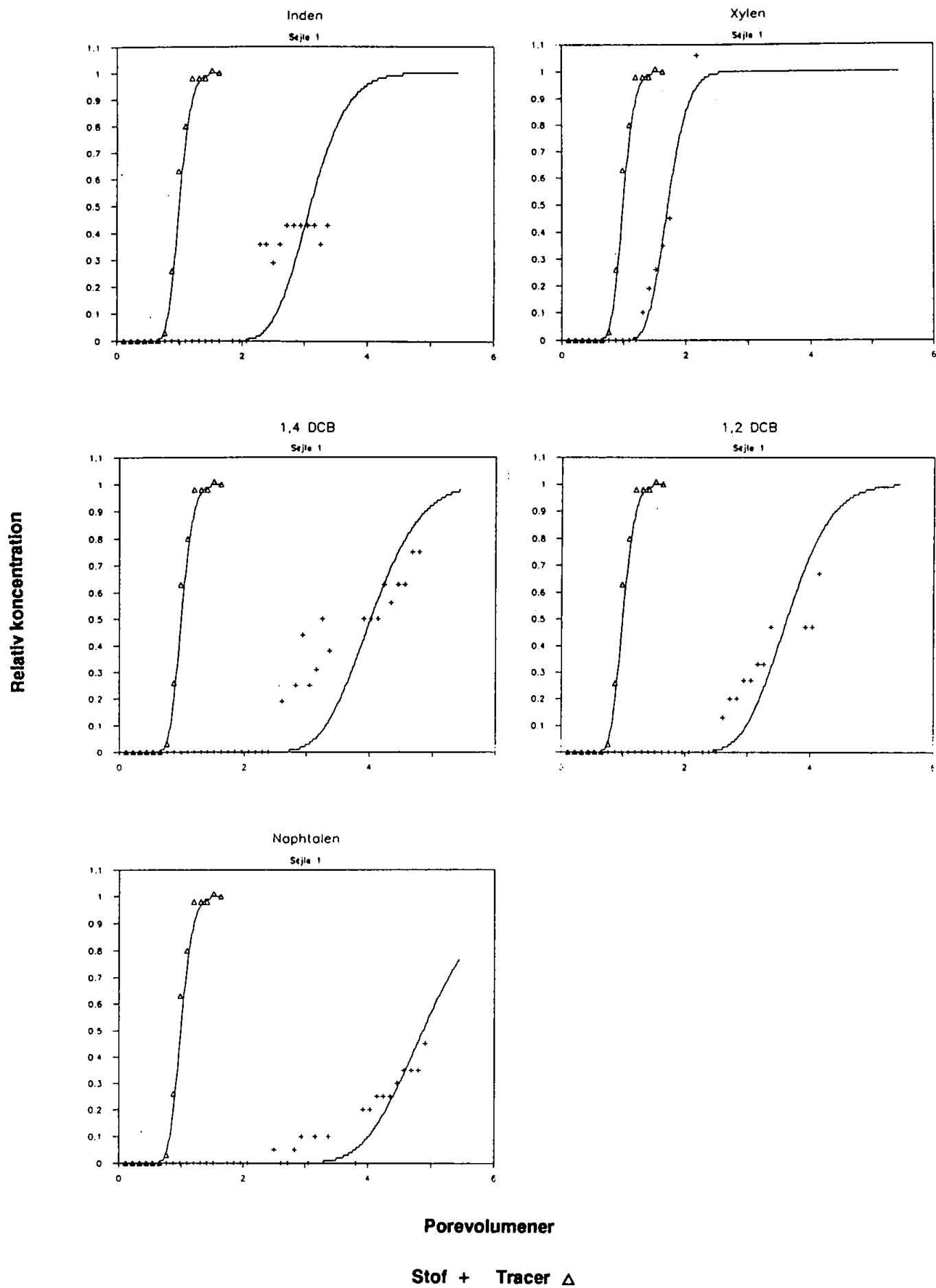
Tabel over værdier af R^2 opnået ved fit af måledata til den lineære model.
 Serie 1: Høj hastighed.

	Søjle 1*	Søjle 3*	Søjle 5*
	Rabis	Vejen	Vejen
Tracer	0.998	0.992	0.992
Benzen	0.926	0.962	0.958
Trichlorethylen	0.956	0.901	0.872
1,1,1-Trichlorethan	0.989	0.964	0.911
Tetrachlorethylen	0.914	0.985	0.973
Tetrachlormethan	0.965	0.940	0.946
Toluen	0.869	0.977	0.976
Inden	0.389	0.986	0.984
o-Xylen	0.965	0.991	0.992
1,4-Dichlorbenzen	0.690	0.935	0.988
1,2-Dichlorbenzen	0.632	0.981	0.963
Naphtalen	0.821	0.954	0.992
Biphenyl	-	0.957	0.970

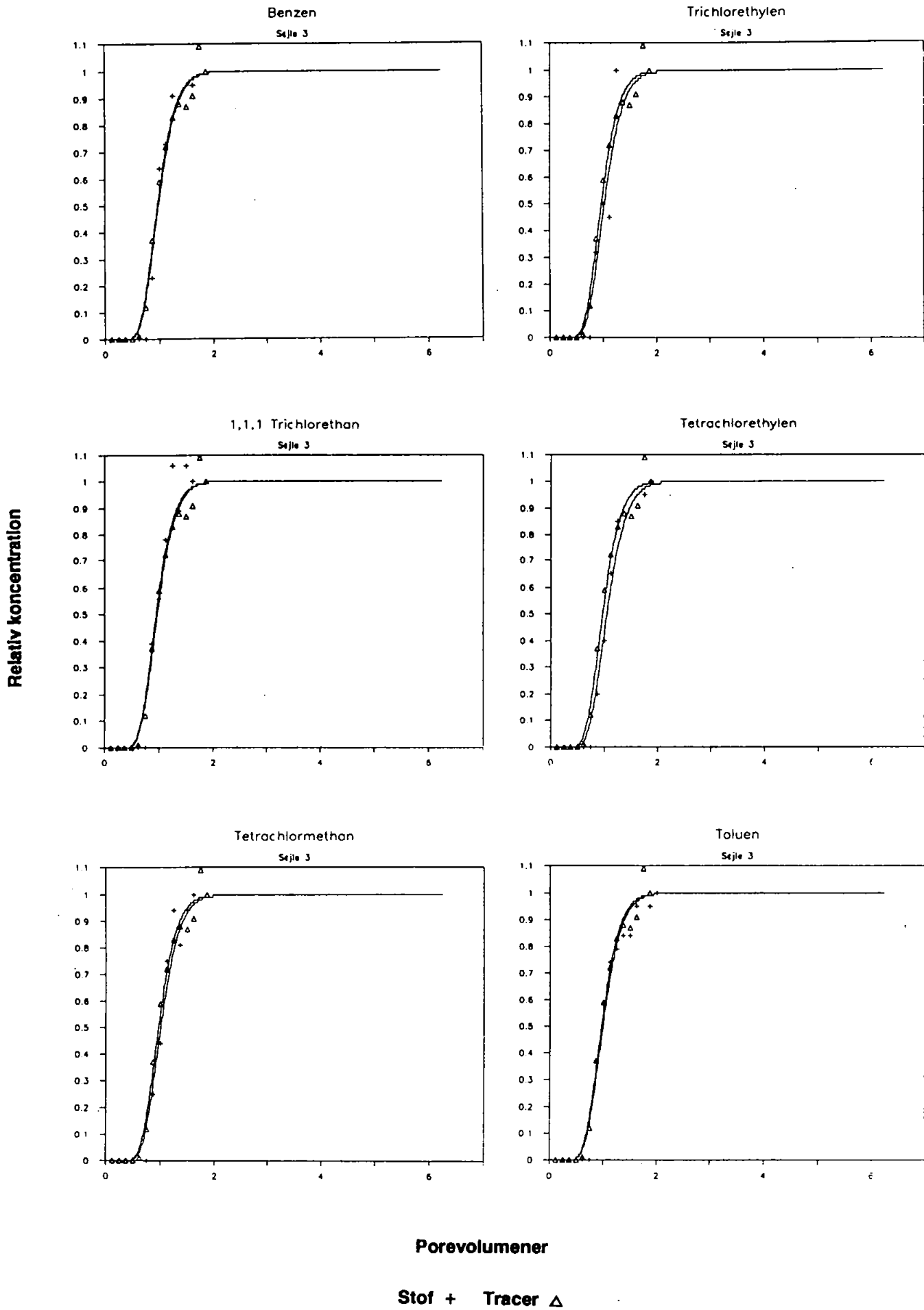
Søjle 1*

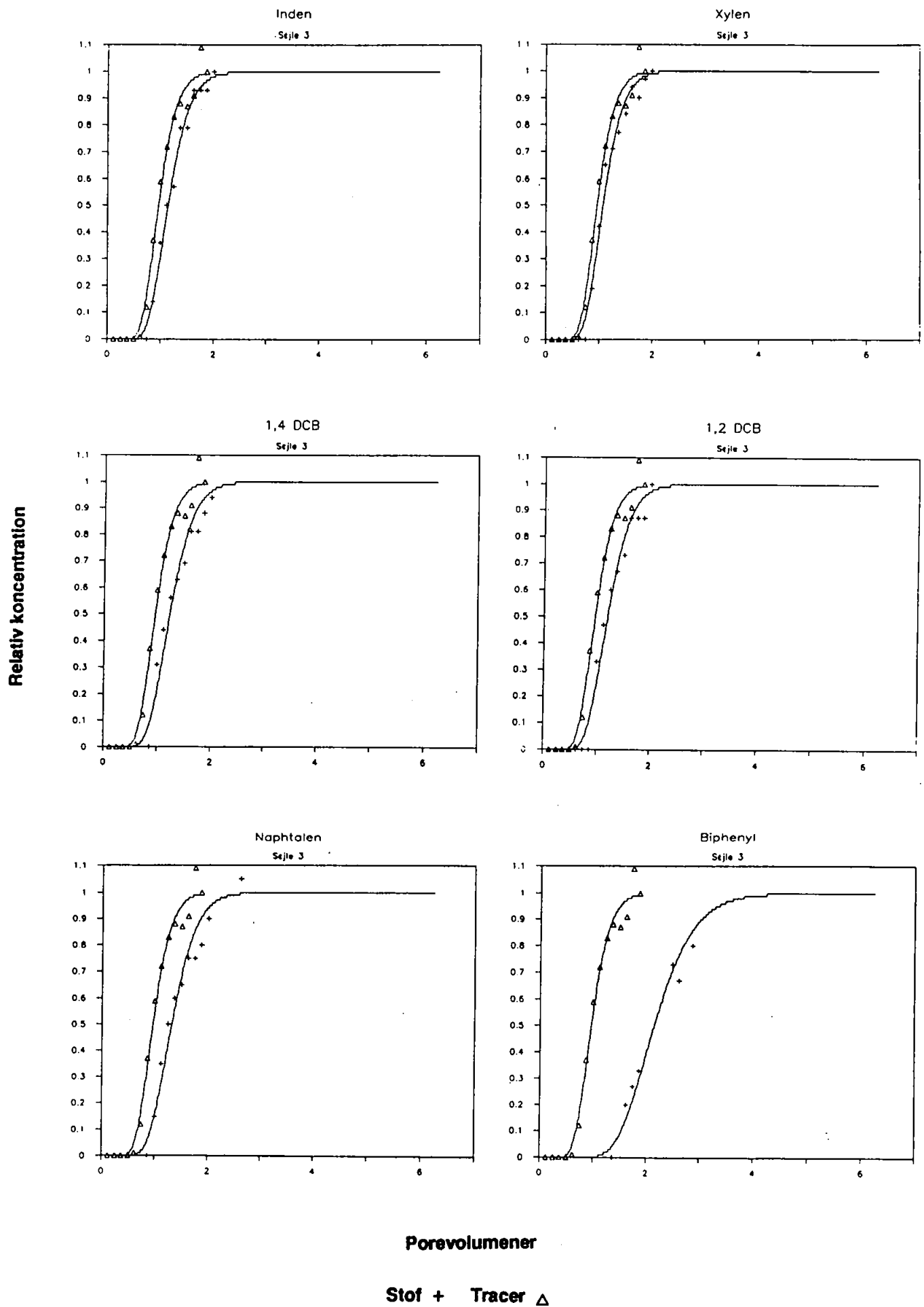


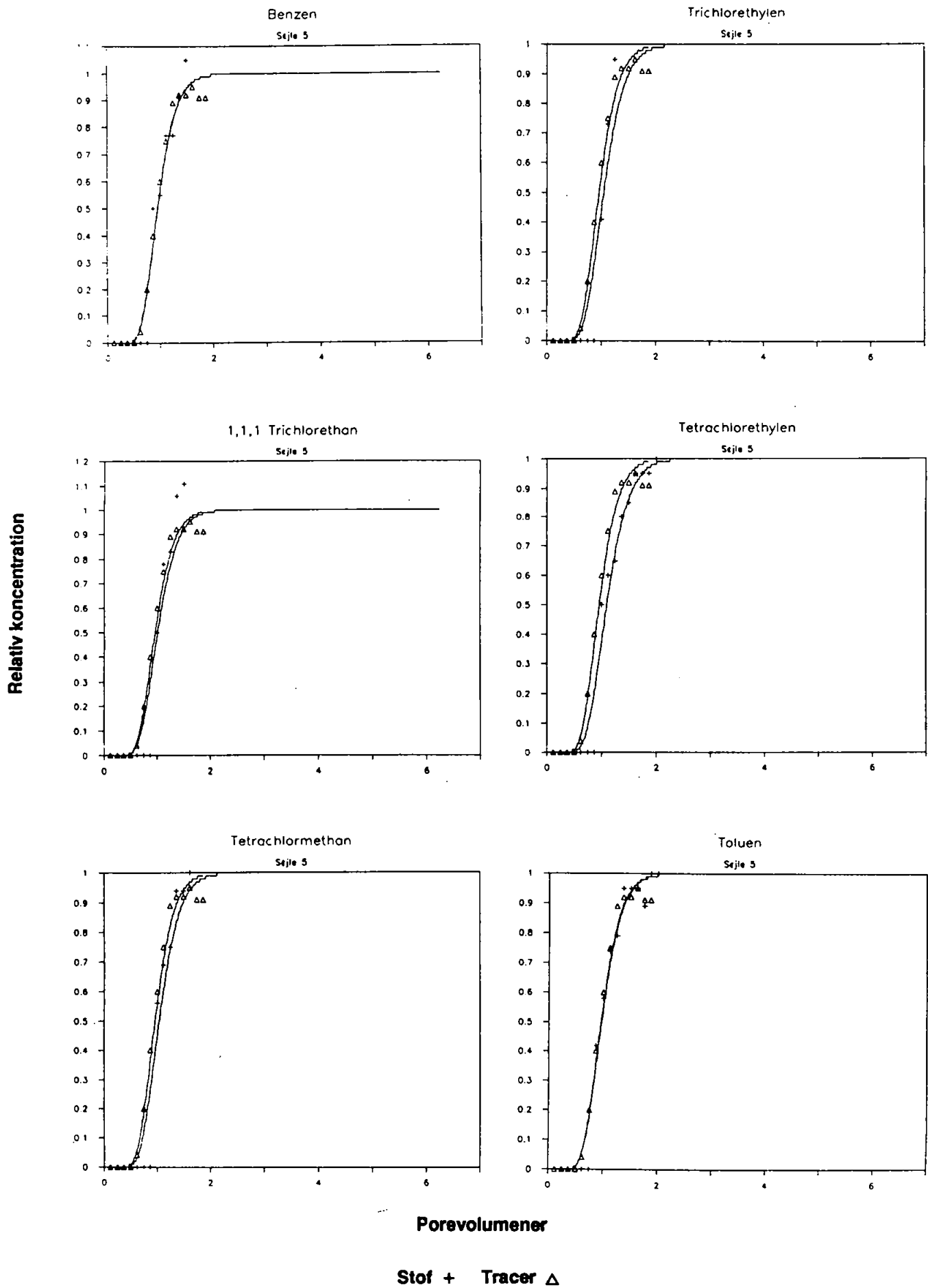
Søjle 1*

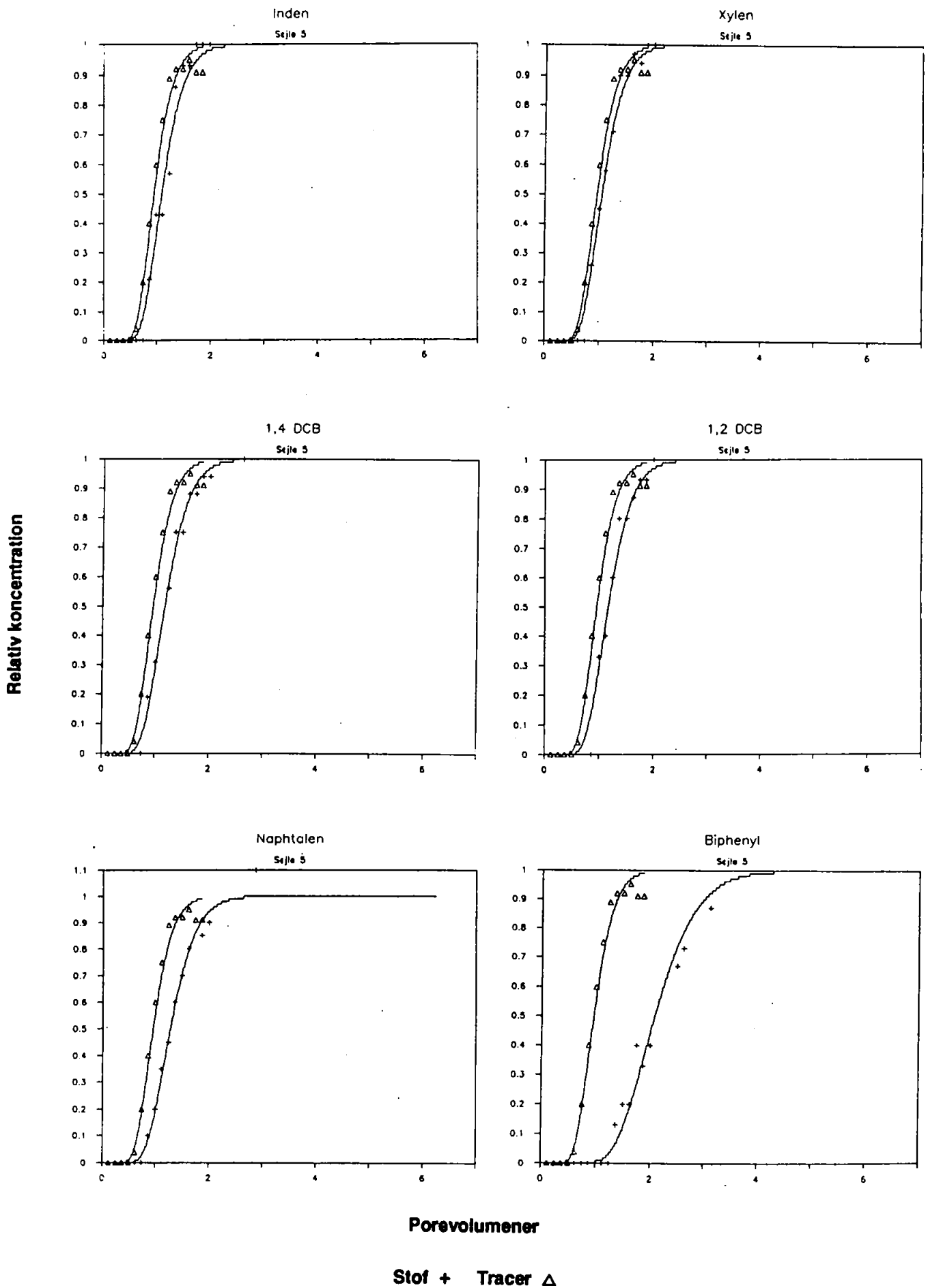


Søjle 3*



Søjle 3*

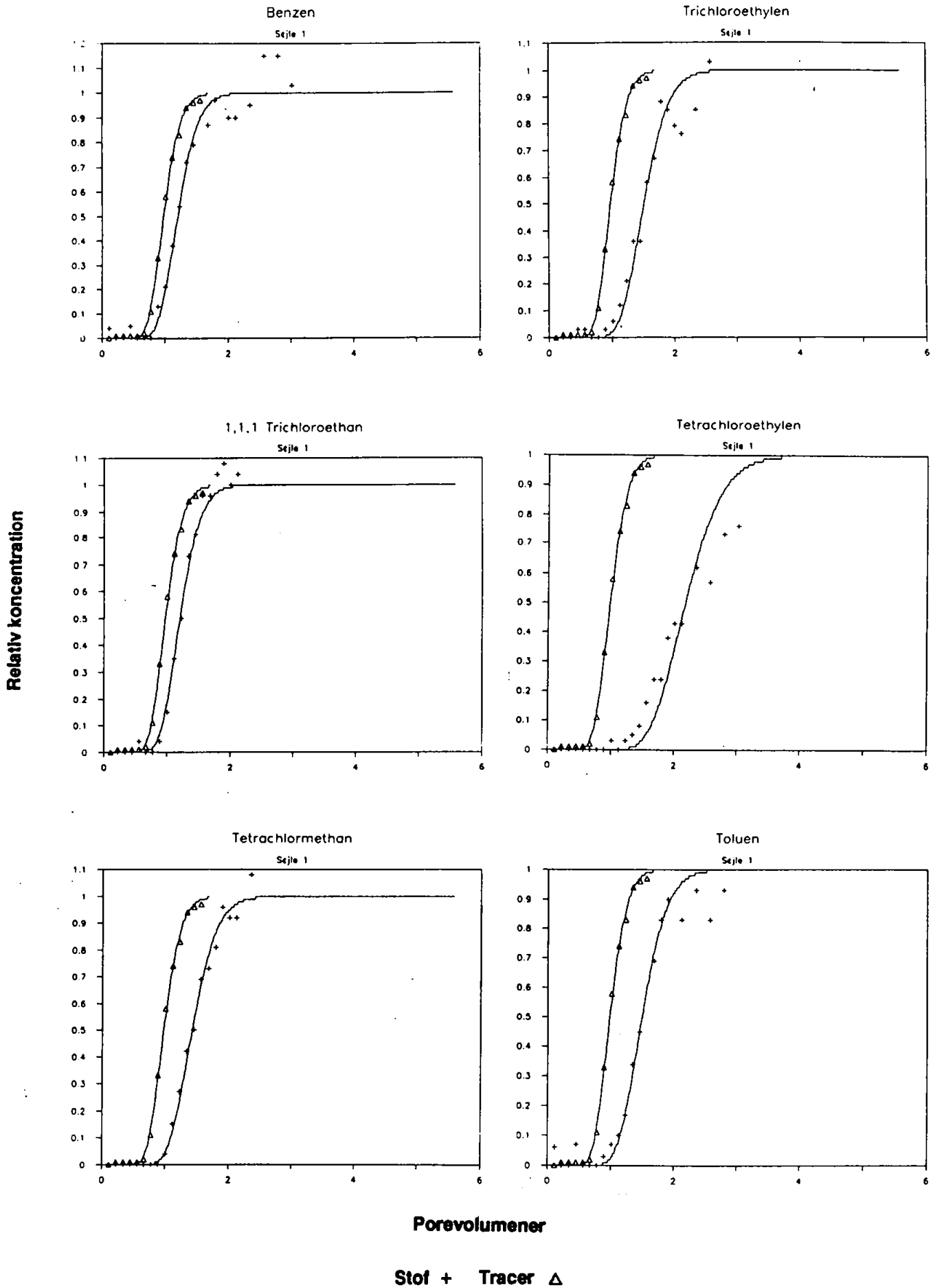
Søjle 5*

Søjle 5*

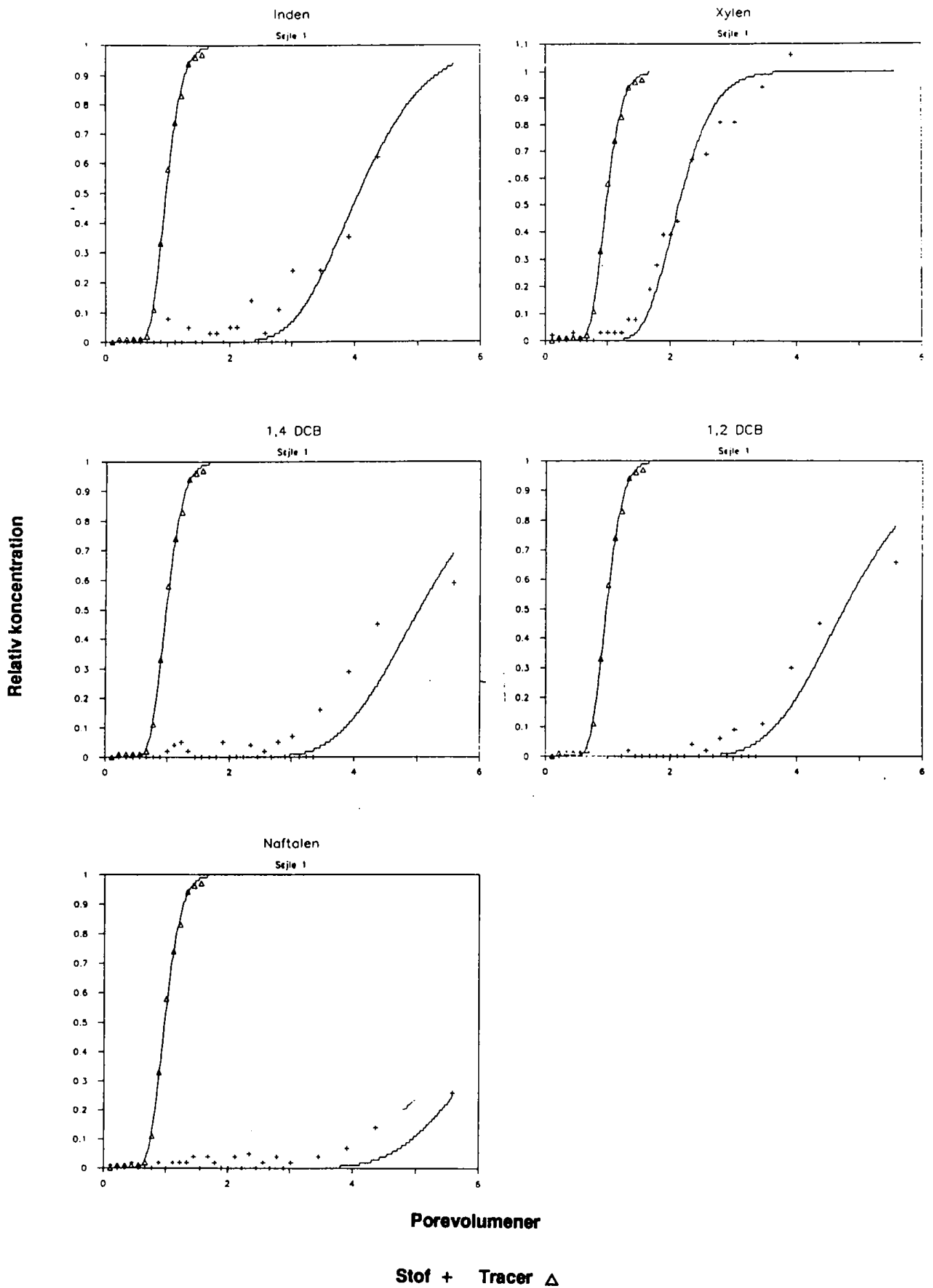
Tabel over værdier af R^2 opnået ved fit af måledata til den lineære model.
Serie 2: Lav hastighed.

	Søjle 1 Rabis	Søjle 3 Vejen	Søjle 5 Vasby
Tracer	0.998	0.996	0.999
Benzen	0.980	0.994	0.974
Trichlorethylen	0.965	0.917	0.976
1,1,1-Trichlorethan	0.993	0.985	0.981
Tetrachlorethylen	0.886	0.974	0.961
Tetrachlormethan	0.992	0.982	0.982
Toluen	0.977	0.985	0.966
Inden	0.855	0.942	0.883
o-Xylen	0.967	0.992	0.982
1,4-Dichlorbenzen	0.882	0.968	0.987
1,2-Dichlorbenzen	0.904	0.972	0.984
Naphtalen	0.869	0.975	0.976
Biphenyl	-	0.815	0.865

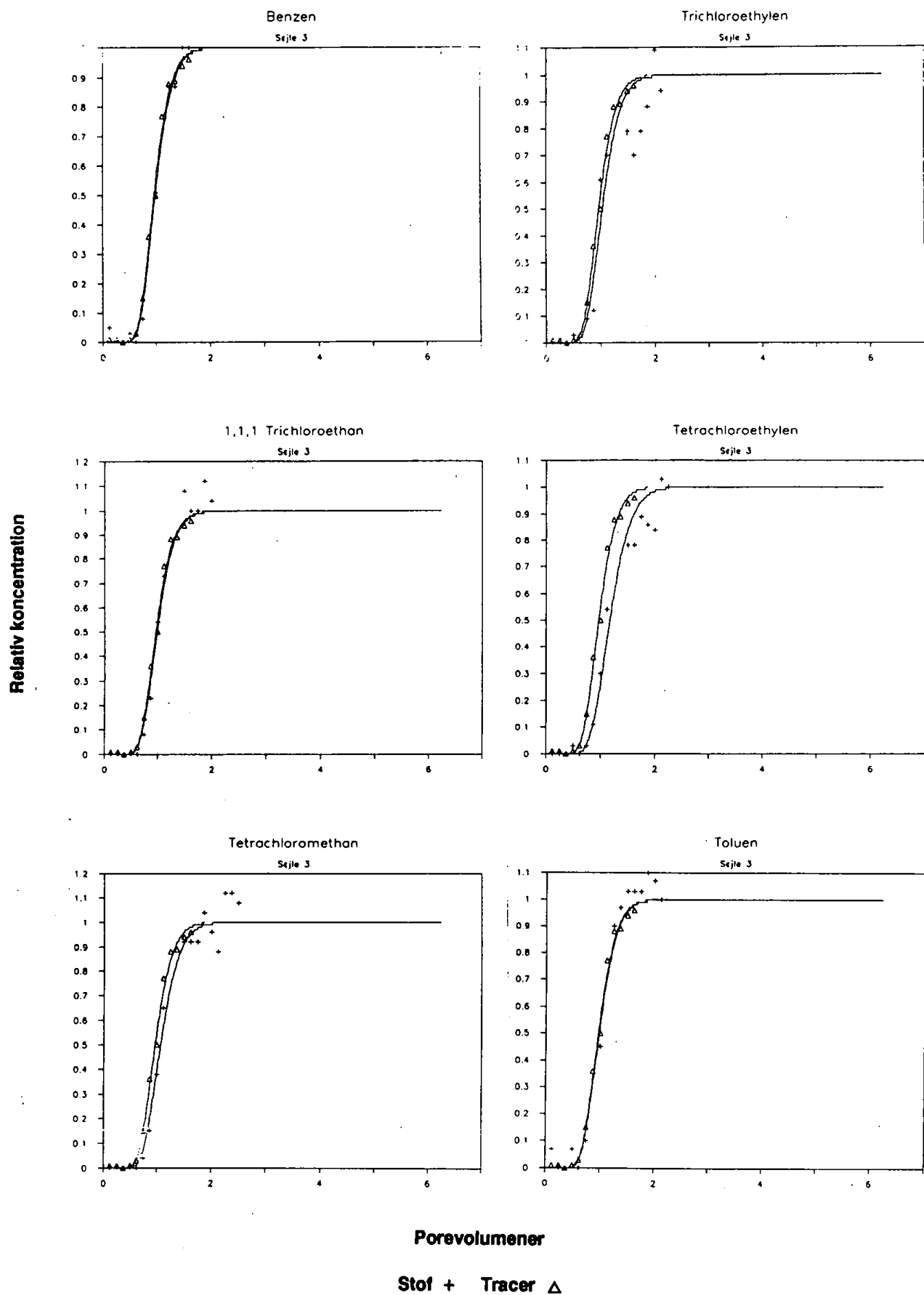
Søjle 1



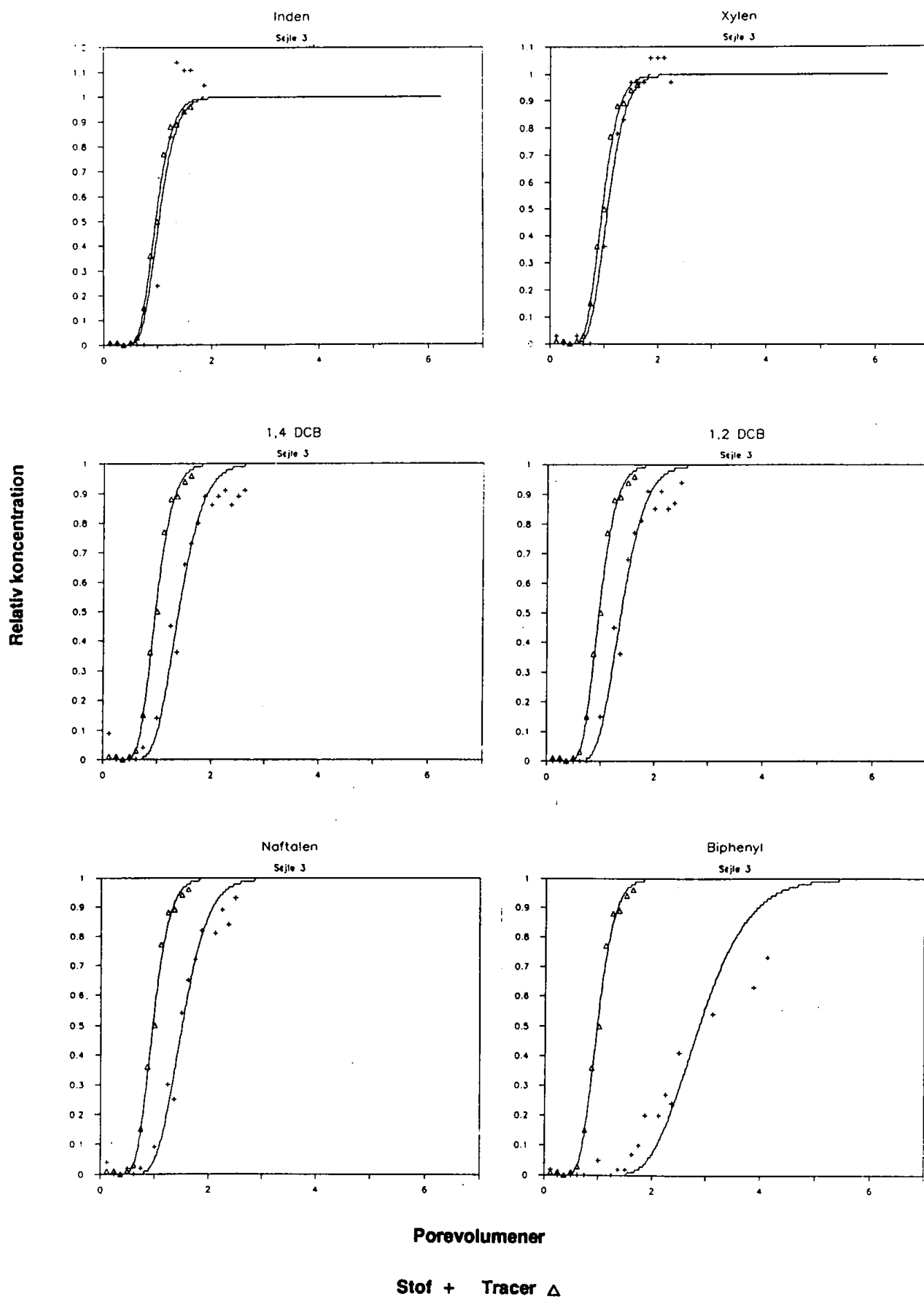
Søjle 1



Søjle 3



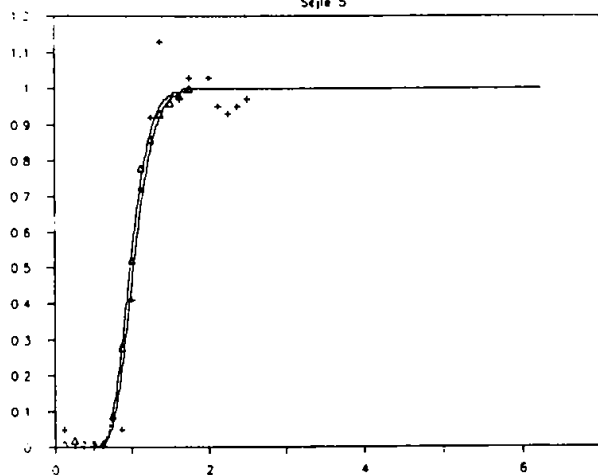
Søjle 3



Søjle 5

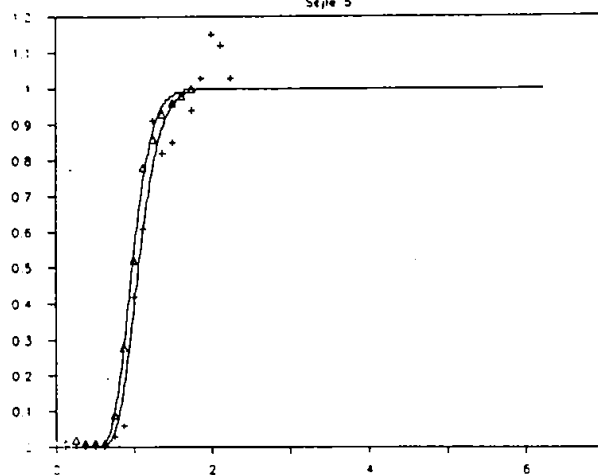
Benzen

Søjle 5



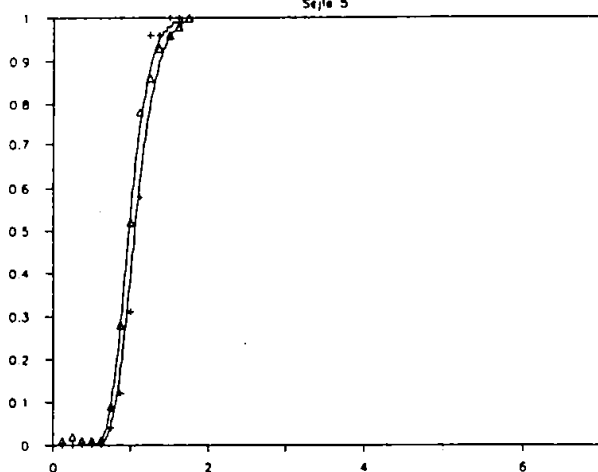
Trichloroethylen

Søjle 5



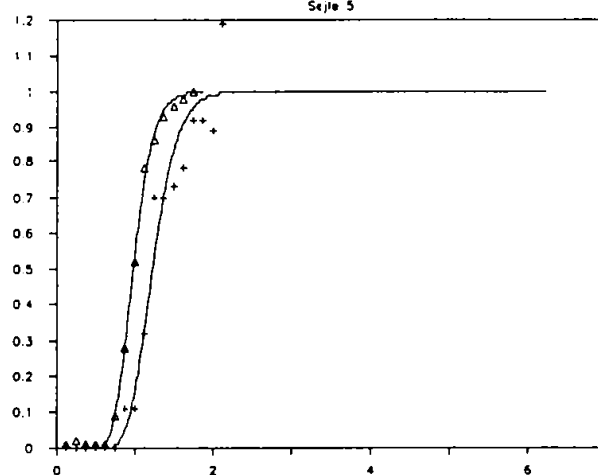
1,1,1 Trichloroethan

Søjle 5



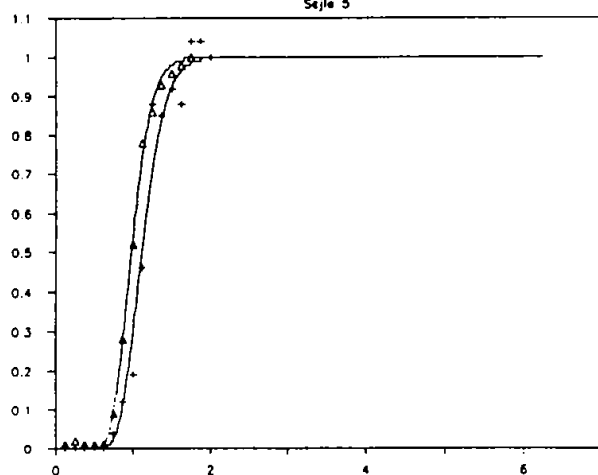
Tetrachloroethylen

Søjle 5



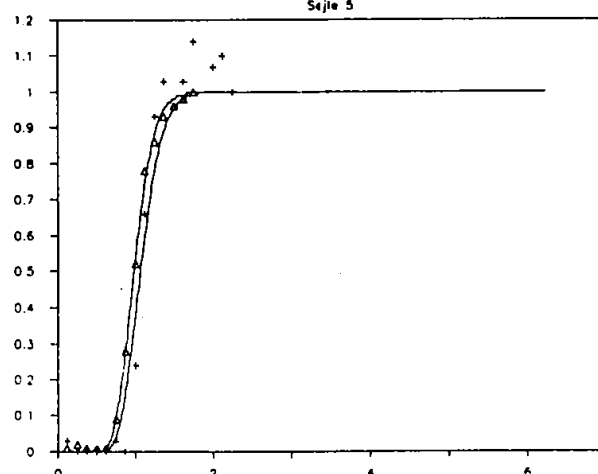
Tetrachloromethan

Søjle 5



Toluen

Søjle 5

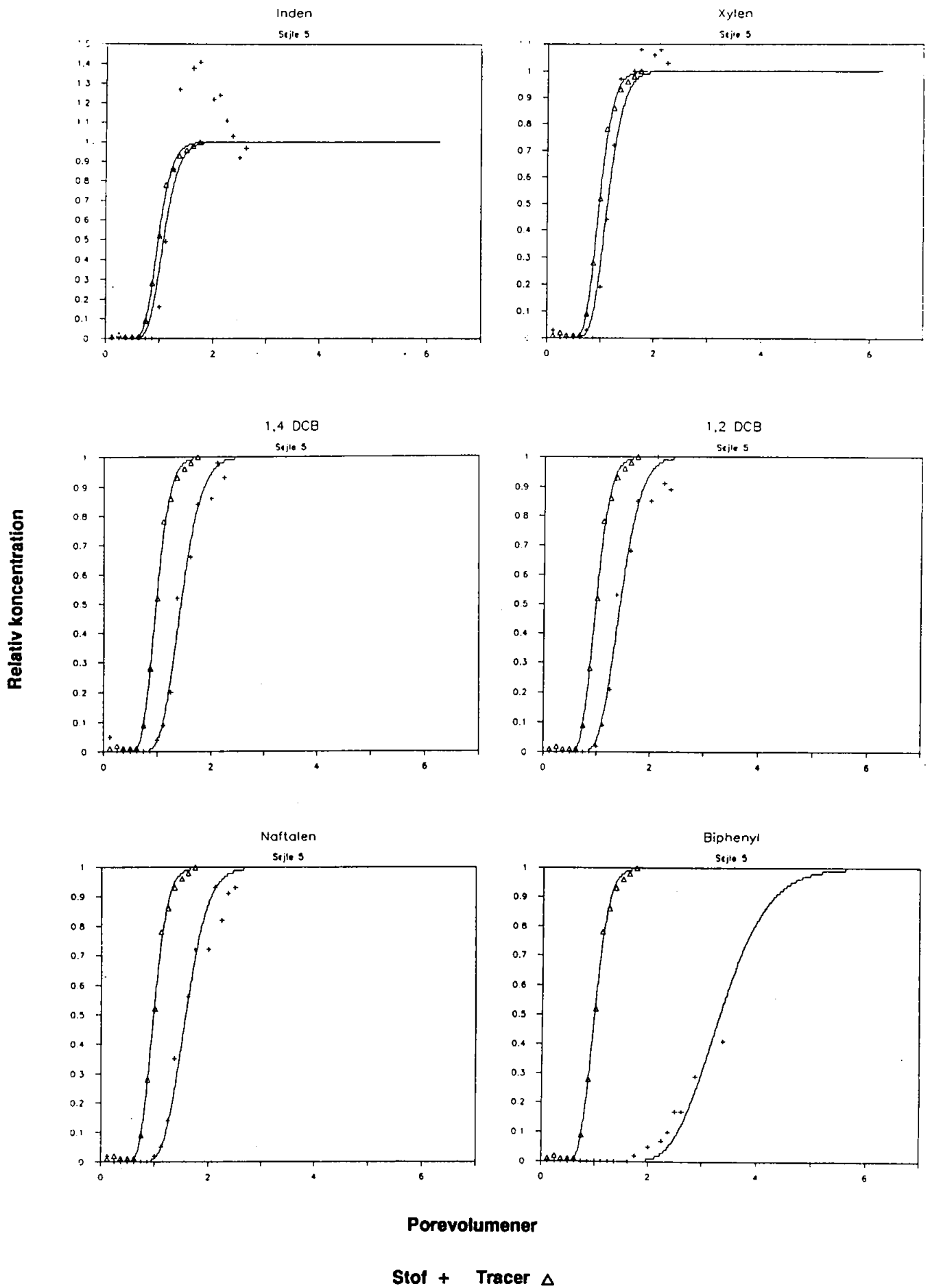


Porevolumener

Stof + Tracer Δ

Relativ koncentration

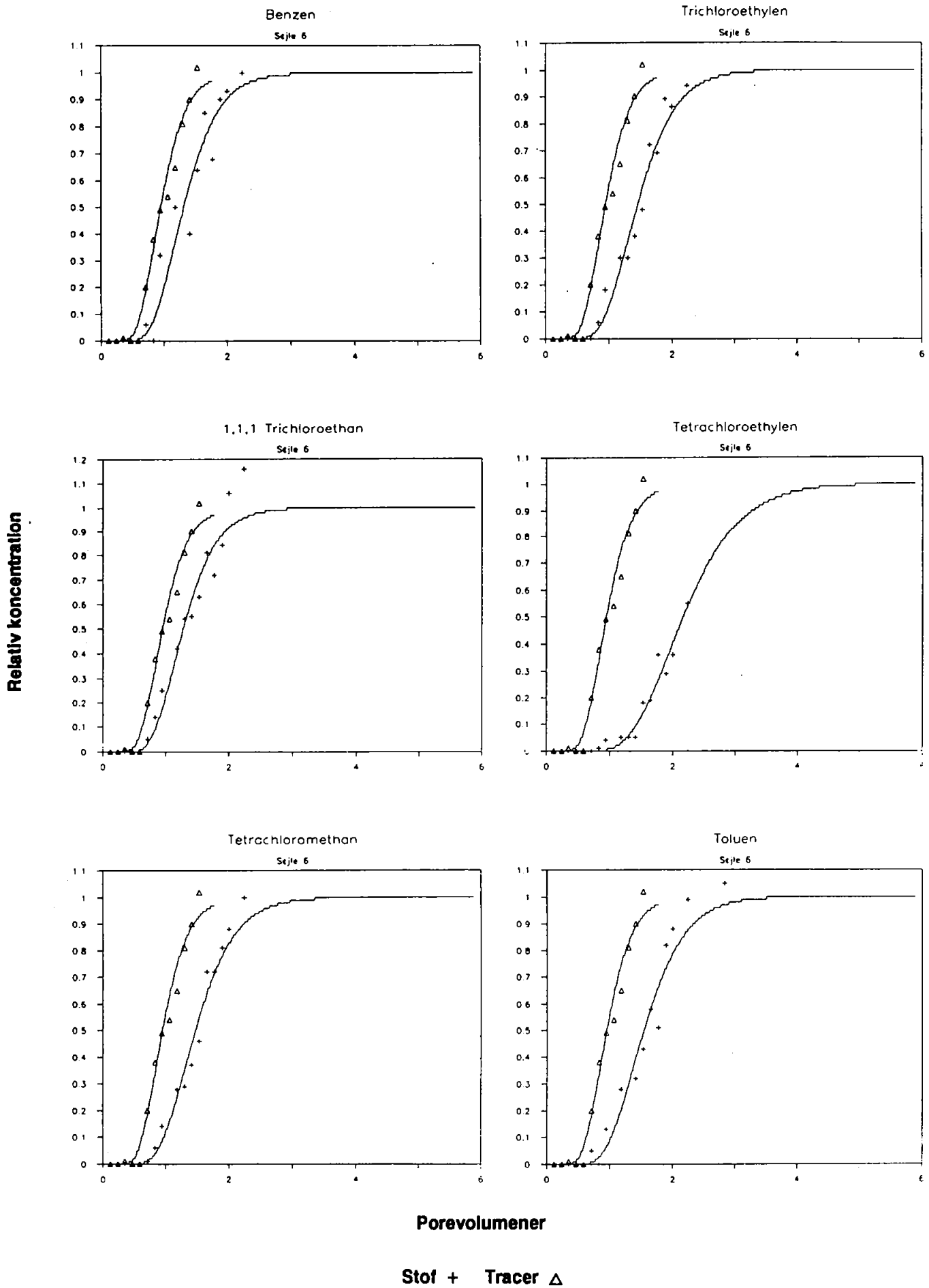
Søjle 5



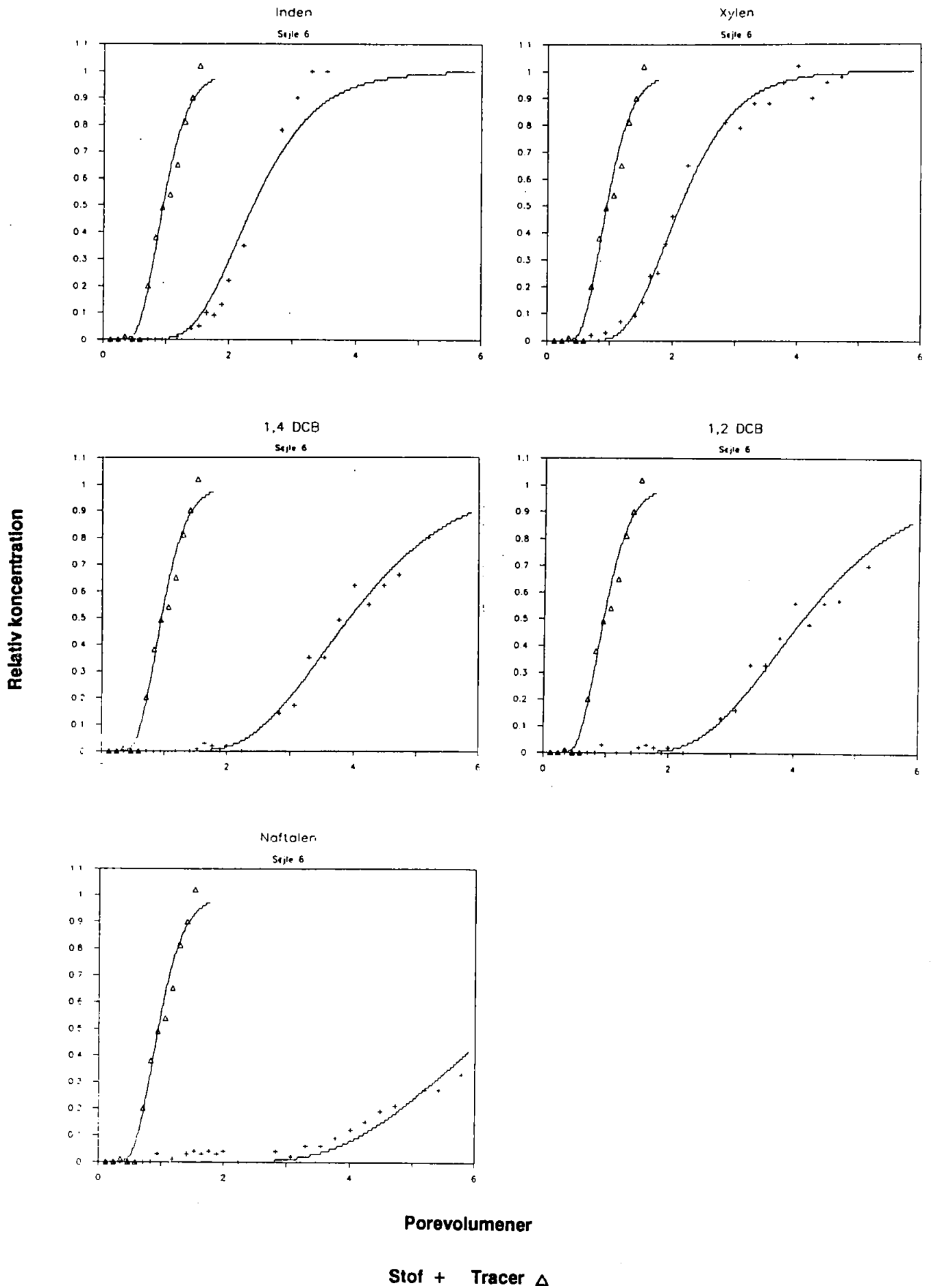
Tabel over værdier af R^2 opnået ved fit af måledata til den lineære model.
Serie 3: Perkolat matrix.

	Søjle 6 Rabis	Søjle 8 Vejen	Søjle 10 Vejen
Tracer	0.980	0.977	0.999
Benzen	0.948	0.969	0.968
Trichlorethylen	0.977	0.976	0.964
1,1,1-Trichlorethan	0.961	0.947	0.964
Tetrachlorethylen	0.960	0.970	0.982
Tetrachlormethan	0.979	0.979	0.961
Toluen	0.966	0.965	0.987
Inden	0.964	0.922	0.989
o-Xylen	0.991	0.974	0.988
1,4-Dichlorbenzen	0.986	0.950	0.970
1,2-Dichlorbenzen	0.973	0.948	0.977
Naphtalen	0.895	0.925	0.979
Biphenyl	-	0.220	0.888

Søjle 6



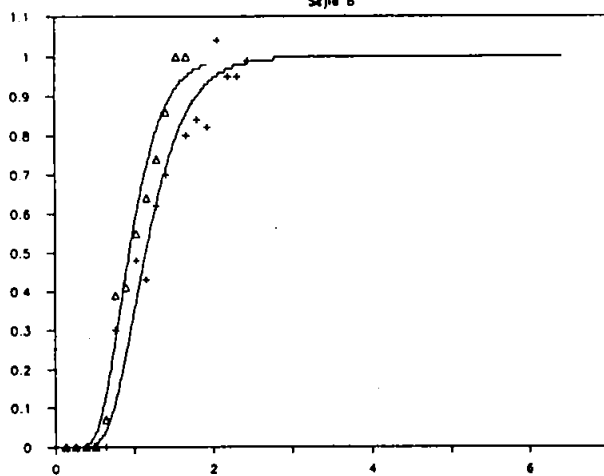
Søjle 6



Søjle 8

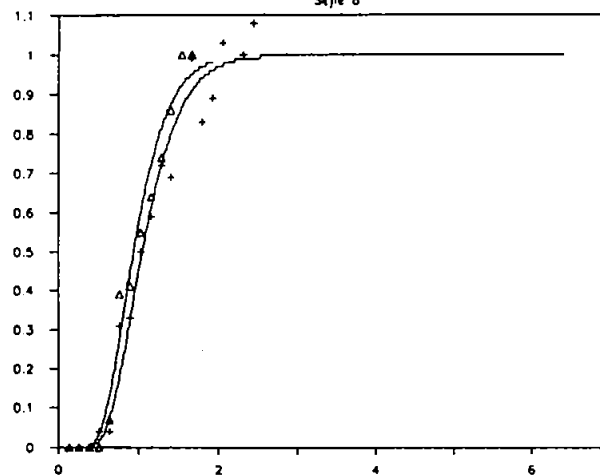
Benzen

Søjle 8



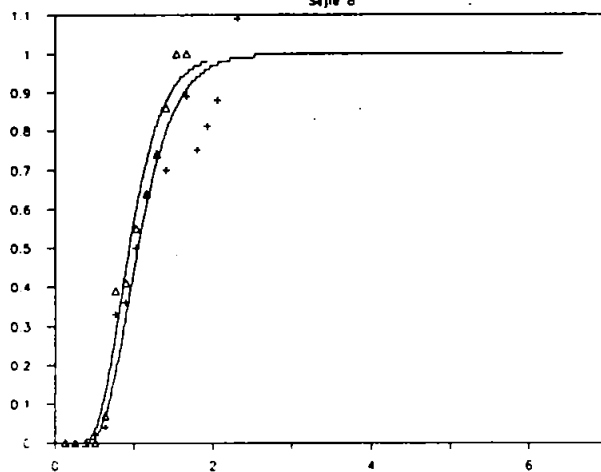
Trichloroethylen

Søjle 8



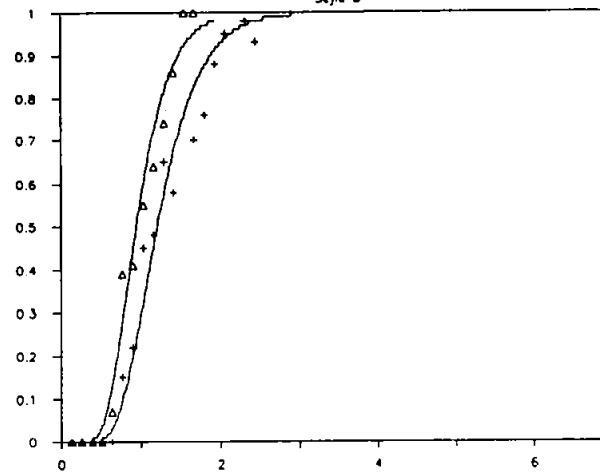
1,1,1 Trichloroethan

Søjle 8



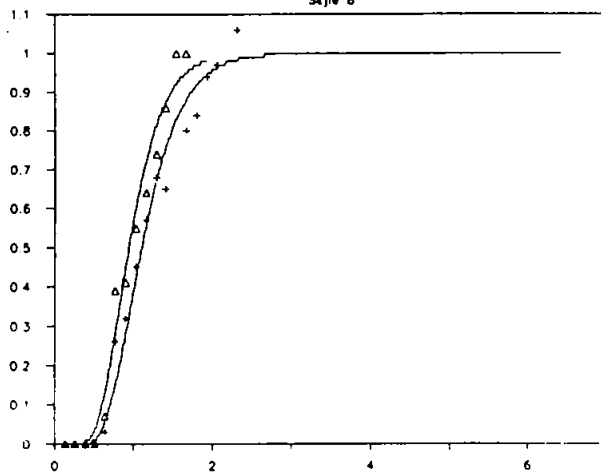
Tetrachloroethylen

Søjle 8



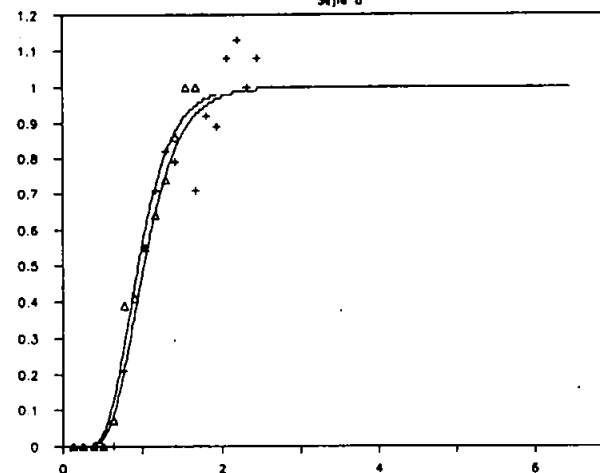
Tetrachlormethan

Søjle 8



toluen

Søjle 8

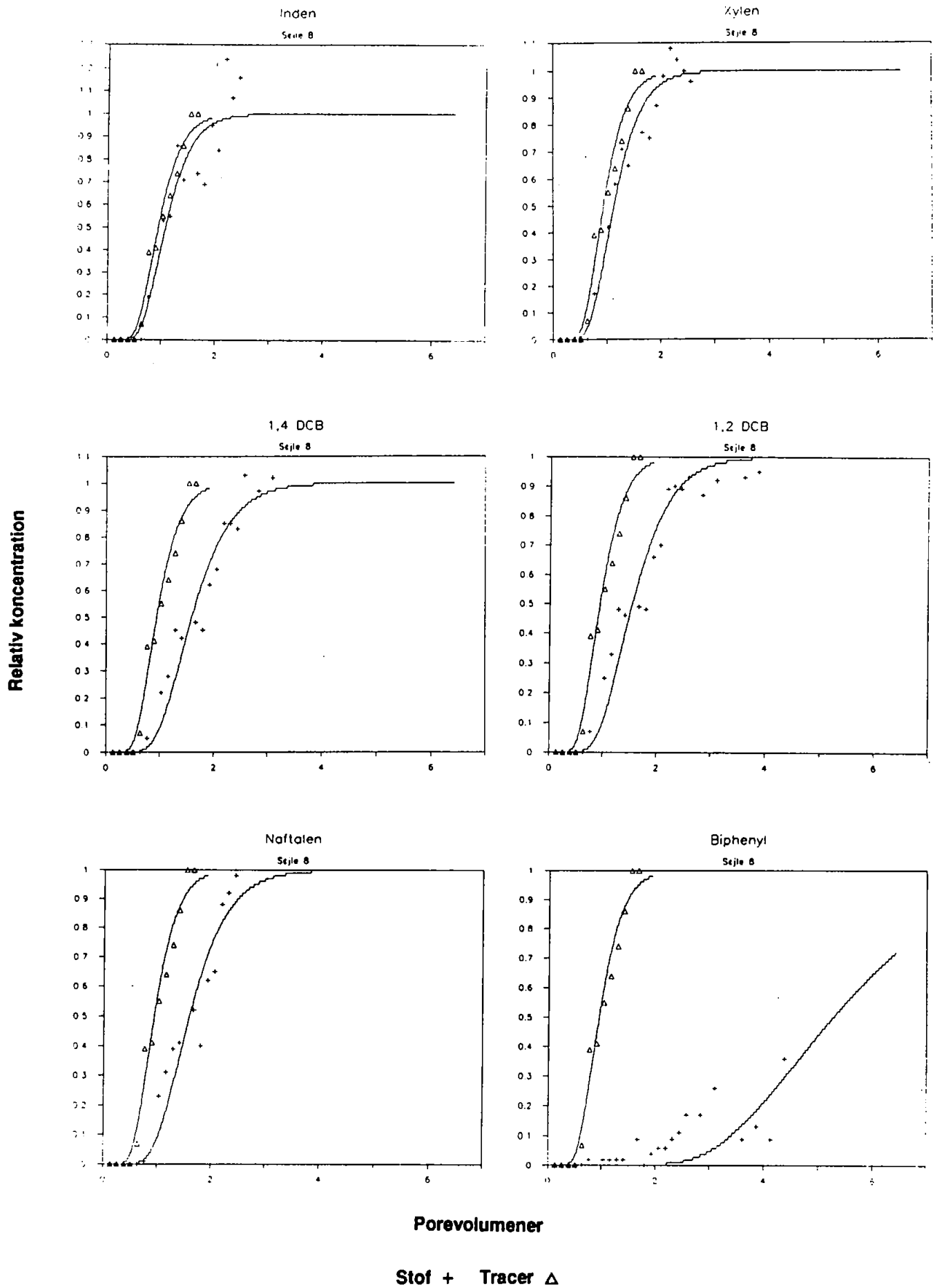


Porevolumener

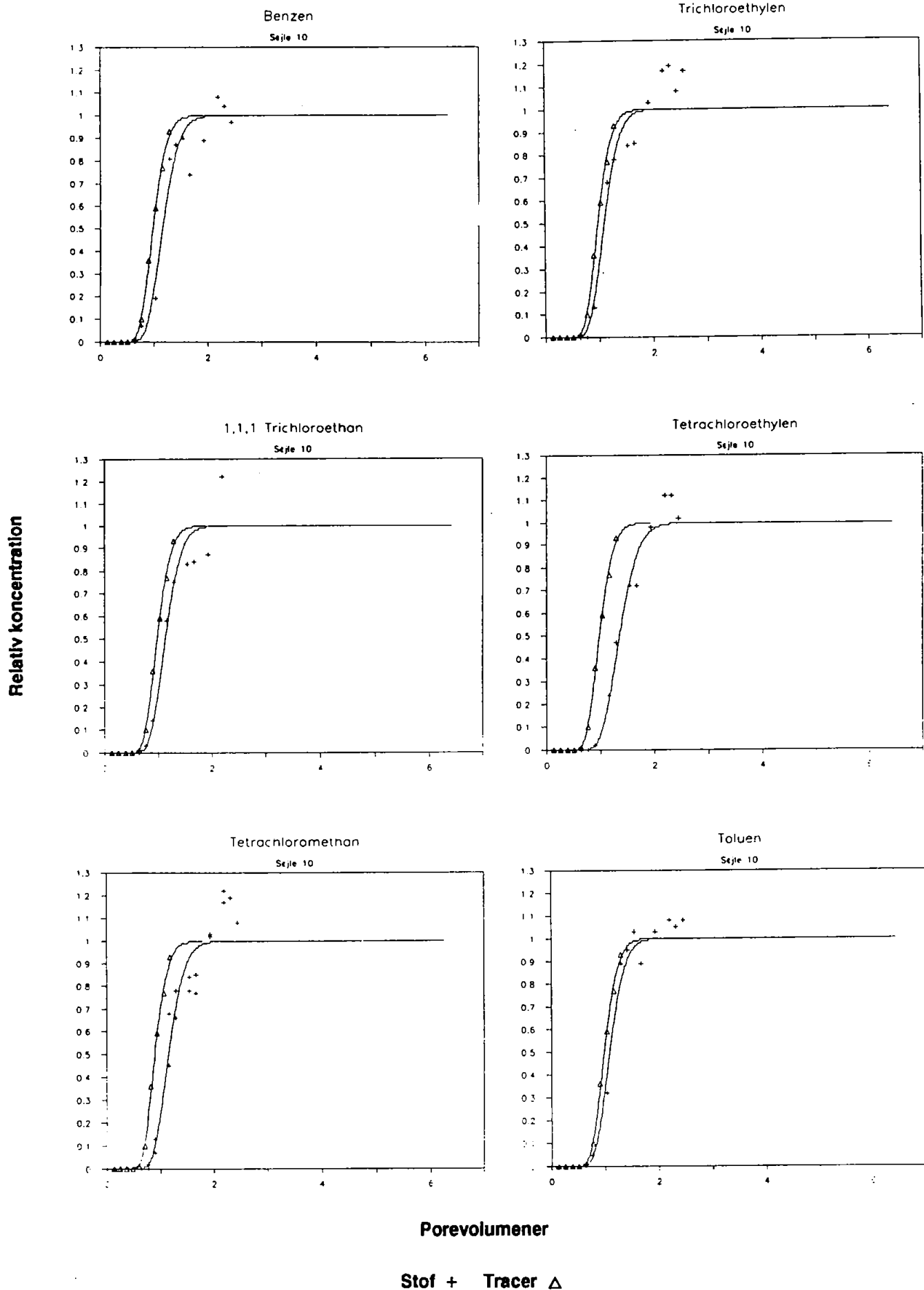
Stof + Tracer Δ

Relativ koncentration

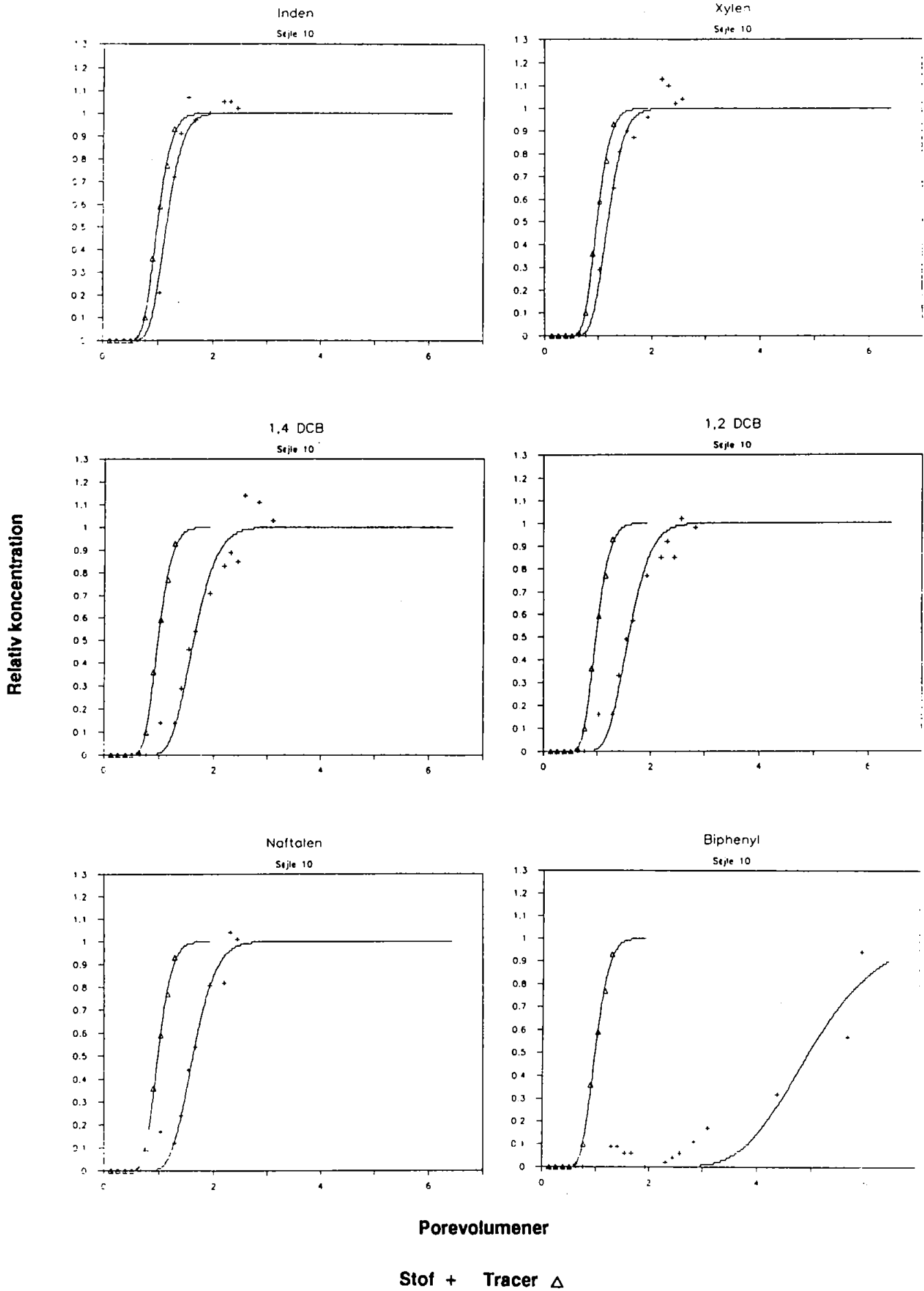
Søjle 8



Søjle 10



Søjle 10



Appendix 2

Dette appendix indeholder en regnearksudskrift af sammenhørende datapar opnået i batchforsøg. Data er analyseret med en lineær model. De fundne parametre er angivet i kapitel 6.

APPEND.XLS

Alle koncentrationer i ppb, #N/A betyder manglende værdi

Akvifer	Benzen		TCA		Naphtalen	
	Væske	Jord	Væske	Jord	Væske	Jord
Allerød g	117	6	97	9	169	135
Allerød g	233	22	#N/A	#N/A	531	796
Allerød g	806	53	460	48	394	291
Allerød f	108	11	103	7	150	175
Allerød f	236	29	167	33	662	705
Allerød f	#N/A	#N/A	449	66	365	332
Borris	127		103	6	297	76
Borris	259	11	184	15	1261	305
Borris	657	24	508	23	588	159
Brande4-2	121	3	100	7	1483	-555
Brande4-2	258	12	148	29	776	600
Brande4-2	627	33	424	65	490	179
Brande4-6	119	4	87	13	#N/A	#N/A
Brande4-6	253	16	#N/A	#N/A	728	677
Brande4-6	622	44	345	106	333	299
Finde3	128	-1	103	6	#N/A	#N/A
Finde3	268	6	170	23	1683	25
Finde3	687	8	509	22	819	29
Finde5	91	28	84	20	85	308
Finde5	195	53	#N/A	#N/A	505	1368
Finde5	470	142	378	115	221	696
Flakke	96	85	#N/A	#N/A	52	747
Flakke	197	250	168	158	718	5152
Flakke	497	654	387	643	166	1751
Gunde13	125	1	#N/A	#N/A	337	47
Gunde13	265	8	163	24	1439	163
Gunde13	655	24	479	35	691	106
Gunde25	111	7	95	10	182	132
Gunde25	219	26	154	29	913	514
Gunde25	565	56	441	57	410	260
Herborg	80	46	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A
Herborg	171	96	105	56	108	1702
Herborg	437	289	280	153	54	830
Hornum	109	25	90	83	215	810
Hornum	234	88	164	149	893	2578
Hornum	577	221	507	186	369	1180
Rabis	124	2	102	10	185	137
Rabis	251	28	#N/A	#N/A	815	633
Rabis	617	81	455	73	349	336
Stevns	120	18	99	41	236	525
Stevns	257	70	194	64	864	1867
Stevns	594	224	446	360	421	954

APPEND.XLS

Tirs10	120	7	88	24	256	176
Tirs10	254	30	164	43	1075	842
Tirs10	629	79	453	80	567	405
Tirs15	121	6	95	13	295	163
Tirs15	259	24	166	31	1349	534
Tirs15	619	72	441	65	634	292
Tylstrup	96	19	82	23	117	244
Tylstrup	226	38	151	44	605	1176
Tylstrup	556	101	#N/A	#N/A	258	572
Vasby	123	2	99	7	#N/A	#N/A
Vasby	259	12	148	30	1446	245
Vasby	617	41	382	82	767	76
Vejen NV	119	4	83	14	323	48
Vejen NV	256	13	167	21	1554	158
Vejen NV	614	45	422	60	754	65
Vejen T1	110	11	83	17	132	178
Vejen T1	227	33	139	40	630	725
Vejen T1	511	102	413	79	313	330
Vorbas1	120	3	99	7	282	83
Vorbas1	261	10	147	29	#N/A	#N/A
Vorbas1	638	32	397	63	714	88
VorbasA28	117	5	102	7	328	49
VorbasA28	251	14	141	40	1464	216
VorbasA28	641	32	432	55	696	93
VorbasA86	93	16	68	22	#N/A	#N/A
VorbasA86	195	40	126	45	254	1569
VorbasA86	451	108	314	130	135	743
Ålborg	119	18	101	51	367	112
Ålborg	267	40	187	113	1652	442
Ålborg	627	239	419	603	817	150
Årslev	117	18	90	78	316	233
Årslev	259	59	174	145	1375	742
Årslev	630	191	445	325	588	387

Appendix 3

Dette appendix indeholder en gennemgang af den anvendte statistiske metode til beregning af distributionskoefficienter og dispersiviteter. For yderligere information se eksempelvis Konradsen (1984).

1. Beregning af parameteren θ (K_d, D)

Til fastlæggelse af parameteren θ er der benyttet en almindelig mindste kvadraters metode hvor summen $\sum (C_i/C_0 - \text{model}(t_i; \theta))^2$ er minimeret. Dette er gjort numerisk ved en Newton-Raphson iteration på den første numerisk afledede, da modeludtrykket er relativt kompliceret. Modeludtrykket er af formen:

$$C/C_0 = 0.5 \cdot \text{erfc}((RL - vt)/(2(DRt)^{0.5})) + 0.5 \cdot \exp(vL/D) \text{erfc}((RL + vt)/(2(DRt)^{0.5}))$$

hvor R er retardationsfaktoren, $R = 1 + K_d \cdot \rho/\epsilon$. ρ og ϵ beregnes ud fra porevolumenet. Herved bliver D og K_d de ukendte parametre i modeludtrykket. Fastlæggelsen er sket stepvis idet D er fastlagt først ud fra gennembruddet af tritrieret vand. Den fastlagte værdi af D er herefter indsat hvorefter de enkelte stoffers K_d er estimeret.

2. Beregning af variansen på θ

Den første antagelse der gøres er at ethvert observeret udfald X_i antages at tilhøre normalfordelingen $N(\text{model}(t_i; \theta), \sigma^2)$. Denne antagelse indebærer at alle målinger antages at have samme varians. Dette betyder at den simultane frekvensfunktionen kan opskrives og logaritmeres:

$$f(x; \theta) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-0.5 \cdot ((x - \text{model})/\sigma)^2}$$

$$F(x; \theta) = -\log f(x; \theta) = -n \log 2\pi - n \log \sigma - 0.5/\sigma^2 \cdot \sum (x - \text{model})^2$$

For at finde et estimat på θ 's varians opskrives følgende udtryk:

$$\frac{dF/d\theta}{\sigma^2} = \frac{1}{\sigma^2} \cdot \Sigma(x - \text{model}) \cdot \frac{d(\text{model})}{d\theta}$$

$$\frac{d^2F/d\theta^2}{\sigma^2} = \frac{1}{\sigma^2} \cdot \Sigma \left[- \left(\frac{d(\text{model})}{d\theta} \right)^2 + (x - \text{model}) \cdot \frac{d^2(\text{model})}{d\theta^2} \right]$$

Ifølge Konradsen 1984 er θ fordelt $N(\theta, 1/i_n(\theta))$ hvor $i_n(\theta) = E[-(d^2F/d\theta^2)]$

Et estimat for σ^2 fås fra modelfittet idet $\sigma^2 = \text{SAK}_{\text{model}}/(N-1)$.

Derved kan parametrens varians fastlægges og estimeres. Den anvendte formel ses herunder.

$$\text{Var } \theta = \frac{\Sigma(x - \text{model})^2}{N-1} / \Sigma \left[\left(\frac{d(\text{model})}{d\theta} \right)^2 + (\text{model} - x) \cdot \frac{d^2(\text{model})}{d\theta^2} \right]$$

Proceduren til bestemmelse af henholdsvis D og K_D er lavet som 2 Turbo-Pascalprogrammer. Kopi af kildeteksten er indeholdt i appendix 4.

Appendix 4

Dette appendix indeholder kildeteksten til to Pascalprogrammer, henholdsvis Fit.pas der beregner dispersionskoefficienten udfra sammenhørende værdier af tid og relativ tracer koncentration og Kurver.pas der beregner den optimale værdi af distributionskoefficienten udfra sammenhørende værdier af tid og stofkoncentration. Programmerne skal betragtes som arbejdsredskaber for forfatterne da de i deres nuværende form ikke egner sig til andre brugere.

```

program Dispersionsfit;
uses dos,crt;

```

```

type punkt = array [1..100] of Double;

```

```

Const delta=1e-3;
      L = 0.30;
      Q = 100;
      k=0;

```

```

Var x,z,y,d,erf,t1,h,vpore,px: Double;
    sum,sum1,sum2,sum3,prod,prod1,dif,cv : Double;
    epsilon,ro,fejld,fejl,inv,t,deltad : Double;
    antal,n,p,n1: integer;
    udfil,udfil2,udfil3,indfil: text;
    t,cm : punkt;
    Navn1,navn2,navn3: string[50];

```

```

function v:Double;
begin
  Vpore:=2356*epsilon;
  v:=L*Q/Vpore
end;

```

```

function erfc(x:Double):Double;

```

```

(* Denne funktion indeholder en algoritme der kan beregne erf(x)
og erfc(x). Konstanten c bestemmer hvad der udregnes. c=0 giver erf(x)
og c=1 giver erfc(x). *)

```

```

Var
      f,c :Double;
      j   :integer;

```

```

begin
  c:=1;
  if x>20 then erfc:=0 else
  begin
    if abs(x)>1.5 then
    begin
      c:=c*abs(x)/x;
      j:=3+round(32/abs(x));
      f:=0;
      while j<>0 do
      begin
        f:=1/(f*j+sqrt(2*sqr(x)));
        j:=j-1;
      end;
      f:=f*(sqr(c)+c-1)*sqrt(2/pi)*exp(-sqr(x));
      f:=f+(1-c);
      erfc:=f;
    end
  else
  begin
    j:=3+round(9*abs(x));
    f:=1;
    while j<>0 do
    begin

```

```

        f:=1+f*sqr(x)*(0.5-j)/(j*(0.5+j));
        j:=j-1;
    end;
    f:=c+f*x*(2-4*c)/sqr(pi);
    erfc:=f;
end;
end;
end;

function i1:Double;
begin
    i1:=(1-v*t1)/(2*sqr(d*t1));
end;

function i2:Double;
begin
    i2:=(1+v*t1)/(2*sqr(d*t1));
end;

function cb:Double;
begin
    cb:=0.5*erfc(i1) + 0.5*exp(v*L/d)*erfc(i2);
end;

function kvadratsum:Double;
begin
    sum1:=0;
    for n1:=1 to antal do
        begin
            t1:=t[n1];
            sum1:=sum1+sqr(cm[n1]-cb);
        end;
    kvadratsum:=sum1;
end;

Function VarD:double;
var f1,f2,f3,sum,dif1,dif2 :double;

Begin
    h:=delta*D;
    sum:=0;
    For n1:=1 to antal do
        begin
            t1:=t[n1];
            f1:=cb;    (* Cb(D) *)
            D:=D+2*h;
            f2:=cb;    (* Cb(D+2h) *)
            D:=D-h;
            f3:=cb;    (* Cb(D+h) *)
            D:=D-h;
            dif1:=(f3-f1)/h;
            Dif2:=(f2+f1-2*f3)/sqr(h);
            sum:=sum+dif2*(Cb-cm[n1])+sqr(dif1);
        end;
    sum:=kvadratsum/((antal-1)*sum);
    VarD:=sum;
end;

Function SakTotal:double;
begin
    sum2:=0;
    sum3:=0;
    for n1:=1 to antal do
        begin

```

```

        sum2:=sum2+cm[n1];
        sum3:=sum3+sqr(cm[n1]);
    end;
    SakTotal:=sum3-sqr(sum2)/antal;
end;

```

```

Procedure tfordel;
const c1=0.196854;
      c2=0.115194;
      c3=0.000344;
      c4=0.019527;
var   x,ny,t : double;
begin
    ny:=antal-2;
    t:=D*sqr(antal)/sqr(VarD);
    x:=t*(1-1/(4*ny))/sqr(1+sqr(t)/(2*ny));
    px:=1+c1*x+c2*x*x+c3*x*x*x+c4*x*x*x*x;
    px:=1/(px*px*px*px);
    px:=1-0.5*px;
end;

```

```

Procedure InverST;
var tt: integer;
begin
    tt:=antal-2;
    if tt<1 then halt;
    Case tt of
        1 : invt:=12.706;
        2 : invt:=4.303;
        3 : invt:=3.182;
        4 : invt:=2.776;
        5 : invt:=2.571;
        6 : invt:=2.447;
        7 : invt:=2.365;
        8 : invt:=2.306;
        9 : invt:=2.262;
       10: invt:=2.228;
       11: invt:=2.201;
       12: invt:=2.179;
       13: invt:=2.160;
       14: invt:=2.145;
       15: invt:=2.131;
       16: invt:=2.120;
       17: invt:=2.110;
       18: invt:=2.101;
       19: invt:=2.093;
       20: invt:=2.086;
    end;
    if tt>20 then invt:=2.0;
end;

```

```

procedure indles;
begin
    clrscr;
    writeln('Indtast navnet på filen hvor dispersionsdata læses fra');
    readln(navn1);
    navn2:=navn1;
    navn3:=navn1;
    navn1:='a:\fors1\' + navn1 + '.prn';
    navn2:='c:\fors1\' + navn2 + '.out';
    navn3:='c:\fors1\' + navn3 + '.dat';
    assign(indfil,navn1);
    reset(indfil);
    writeln('Indtast værdien af ro');
    readln(ro);

```

```

writeln('Indtast værdien af epsilon');
readln(epsilon);
n:=1;
while not EOF(indfil) do
begin
  readln(indfil,t[n],cm[n]);
  n:=n+1;
end;
close(indfil);
antal:=n-1;
end;

procedure newtond;
var dny:Double;
    f1,f2,f3:Double;
begin
  h:=delta*d;
  f2:=kvadratsum;
  d:=d+h;
  f1:=kvadratsum;
  d:=d-2*h;
  f3:=kvadratsum;
  d:=d+h;
  dny:=d-((f1-f3)*h)/(2*(f1+f3-2*f2));
  fejl:=abs(dny-d);
  d:=dny;
  writeln('Den relative fejl på D er ',100*fejl/d:8:4,' %');
end;

(*MAIN PROGRAM*)
begin
  indles;
  assign(udfil,navn2);
  assign(udfil2,navn3);
  assign(udfil3,'c:\th1\dind.dat');
  rewrite(udfil);
  rewrite(udfil2);
  rewrite(udfil3);
  clrscr;
  writeln('Indtast gættet værdi af dispersionskoefficient');
  readln(d);
  fejl:=1;
  while fejl > 0.001*d do
    newtond;
  writeln(udfil,'Udskrift fra filen ',navn1);
  writeln(udfil);
  writeln(udfil,'Den bedst fundne værdi af D er ',d);
  writeln(udfil);
  writeln(udfil,'Den asymptotiske varians er ',VarD);
  cv:=varD;
  cv:=sqrt(cv)*100/D;
  writeln(udfil,'Dette svarer til en C.V. paa ',cv:5:2,' %');
  writeln(udfil);
  writeln(udfil,'Der er en t-test værdi paa ',D*sqrt(antal)/sqrt(varD):6:2,' i
  tfordel;
  writeln(udfil,'Dette svarer til P(x)=',px:6:4);
  writeln(udfil);
  inversT;
  deltaD:=varD;
  DeltaD:=sqrt(deltaD/antal)*invt;
  writeln(udfil,'Et 95 % konfidensinterval for D er ',d:8:7,' +- ',deltaD:8:7);
  writeln(udfil);
  writeln(udfil);
  writeln(udfil,'Kvadratafvigelse      SAK      Frihedsgrader');
  writeln(udfil);
  writeln(udfil,'Total                ',SakTotal:6:4,'                ',antal-1:2

```

```

writeln(udfil,'Omkring modellen      ',Kvadratsum:6:4,'      ',antal-2
writeln(udfil,'Paa modellen          ',SakTotal-Kvadratsum:6:4,'
writeln(udfil);
writeln(udfil);
writeln(udfil,'Dette korresponderer med en R2 paa ',(SakTotal-Kvadratsum)/Sak
writeln(udfil);
writeln(udfil);
writeln(udfil,'Et estimat for spredningen på måleværdierne er ',sqrt(kvadrats
writeln(udfil);
writeln(udfil,'      Vpore      Cmaalt      Cberegnet');
writeln(udfil3,d,ro,epsilon);
for n:=1 to antal do
  begin
    t1:=t[n];
    writeln(udfil,t[n]*Q/Vpore:10:2,cm[n]:10:2,cb:10:2);
  end;
close(udfil);
close(udfil3);
for n:=10 to 150 do
  begin
    t1:=n/10;
    n1:=round(n/10);
    if t1=t[n1] then writeln(udfil2,t1*Q/Vpore:8:2,cb:8:2,cm[n1]:8:2)
    else writeln(udfil2,t1*Q/vpore:8:2,cb:8:2);
  end;
close(udfil2);
end.

```



```

program Retardationsfit;
uses dos,crt;

type punkt = array [1..100] of double;

Const delta=1e-3;
      L = 0.30;
      Q = 100;

Var x,z,y,d,erf,t1,k,h,r: double;
    sum,sum1,prod,prod1,sum2,cv : double;
    fejl1d,fejl1k,vpore,px,invT,deltaR,deltaK : double;
    antal,n,p,n1,test: integer;
    udfil1,udfil2,indfil1,indfil2: text;
    t,cm : punkt;
    navn1,navn2,navn3: string[50];
    epsilon : real;
    ro : real;

function v:double;
begin
Vpore:=2500*pi*L*epsilon;
v:=L*Q/Vpore
end;

function erfc(x:double):double;

(* Denne funktion indeholder en algoritme der kan beregne erf(x)
og erfc(x). Konstanten c bestemmer hvad der udregnes. c=0 giver erf(x)
og c=1 giver erfc(x). *)

Var
      f,c :double;
      j :integer;

begin
c:=1;
if x>20 then erfc:=0 else
begin
if abs(x)>1.5 then
begin
c:=c*abs(x)/x;
j:=3+round(32/abs(x));
f:=0;
while j<>0 do
begin
f:=1/(f*j+sqrt(2*sqr(x)));
j:=j-1;
end;
prod:=f*(sqr(c)+c-1)*sqrt(2/pi)*exp(-sqr(x));
f:=prod+(1-c);
erfc:=f;
end
else
begin
j:=3+round(9*abs(x));
f:=1;
while j<>0 do
begin

```

```

        f:=1+f*sqr(x)*(0.5-j)/(j*(0.5+j));
        j:=j-1;
    end;
    f:=c+f*x*(2-4*c)/sqr(pi);
    erfc:=f;
end;
end;
end;

function i1:double;
begin
    R:=1+ro*k/epsilon;
    i1:=(R*1-v*t1)/(2*sqr(D*R*t1));
end;

function i2:double;
begin
    R:=1+ro*k/epsilon;
    i2:=(R*1+v*t1)/(2*sqr(D*R*t1));
end;

function cb:double;
begin
    cb:=0.5*erfc(i1) + 0.5*exp(v*L/d)*erfc(i2);
end;

function kvadratsum:double;
begin
    sum1:=0;
    for n1:=1 to antal do
        begin
            t1:=t[n1];
            sum1:=sum1+sqr(cm[n1]-cb);
        end;
    kvadratsum:=sum1;
end;

Function VarK:double;
var f1,f2,f3,dif1,dif2,sum5:double;
Begin
    h:=delta*k;
    sum5:=0;
    for n1:=1 to antal do
        begin
            t1:=t[n1];
            f1:=cb;
            k:=k+2*h;
            f2:=cb;
            k:=k-h;
            f3:=cb;
            k:=k-h;
            dif1:=(f3-f1)/h;
            dif2:=(f2+f1-2*f3)/sqr(h);
            sum5:=sum5+dif2*(cb-cm[n1])+sqr(dif1);
        end;
    sum5:=kvadratsum/((antal-1)*sum5);
    VarK:=sum5;
end;

Function SakTotal:double;
begin
    sum1:=0;
    sum2:=0;
    for n1:=1 to antal do
        begin

```

```

        sum1:=sum1+cm[n1];
        sum2:=sum2+sqr(cm[n1]);
    end;
    SakTotal:=sum2-sqr(sum1)/antal;
end;

```

```

Procedure tfordel;
const c1=0.196854;
      c2=0.115194;
      c3=0.000344;
      c4=0.019527;
var   x,ny,t : double;
begin
    ny:=antal-2;
    t:=k*sqr(antal/VarK);
    x:=t*(1-1/(4*ny))/sqr(1+sqr(t)/(2*ny));
    px:=1+c1*x+c2*x*x+c3*x*x*x+c4*x*x*x*x;
    px:=1/(px*px*px*px);
    px:=1-0.5*px;
end;

```

```

Procedure InversT;
var tt: integer;
begin
    tt:=antal-2;
    if tt<1 then halt;
    Case tt of
        1 : invt:=12.706;
        2 : invt:=4.303;
        3 : invt:=3.182;
        4 : invt:=2.776;
        5 : invt:=2.571;
        6 : invt:=2.447;
        7 : invt:=2.365;
        8 : invt:=2.306;
        9 : invt:=2.262;
       10: invt:=2.228;
       11: invt:=2.201;
       12: invt:=2.179;
       13: invt:=2.160;
       14: invt:=2.145;
       15: invt:=2.131;
       16: invt:=2.120;
       17: invt:=2.110;
       18: invt:=2.101;
       19: invt:=2.093;
       20: invt:=2.086;
    end;
    if tt>20 then invt:=2.0;
end;

```

```

procedure indles;
begin
    clrscr;
    writeln('Indtast navn på inddatafil');
    readln(navn1);
    navn2:=navn1;
    navn3:=navn1;
    navn1:='a:\fors1\' + navn1 + '.prn';
    navn2:='c:\fors1\' + navn2 + '.out';
    navn3:='c:\fors1\' + navn3 + '.dat';
    assign(indfil,navn1);
    reset(indfil);
    assign(indfil2,'c:\th1\dind.dat');
    reset(indfil2);

```

```

readln(indfil2,d,ro,epsilon);
close(indfil2);
n:=1;
while not EOF(indfil) do
begin
  readln(indfil,t[n],cm[n]);
  n:=n+1;
end;
antal:=n-1;
close(indfil);
end;

procedure newtonk;
var kny:double;
    f1,f2,f3:double;
begin
  h:=delta*k;
  f2:=kvadratsum;
  k:=k+h;
  f1:=kvadratsum;
  k:=k-2*h;
  f3:=kvadratsum;
  kny:=k-((f1-f3)*h)/(2*(f1+f3-2*f2));
  fejlk:=abs(kny-k);
  k:=kny;
  writeln('Den relative fejl på k er ',100*fejlk/k:8:4,' %');
  writeln;
end;

(*MAIN PROGRAM*)
begin
indles;
clrscr;
assign(udfil,navn2);
assign(udfil2,navn3);
rewrite(udfil);
rewrite(udfil2);
writeln('Indtast gættet distributionskoefficient');
readln(k);
fejlk:=1;
while fejlk > abs(0.001*k) do
  newtonk;
writeln(udfil,'Udskrift fra filen ',navn1);
writeln(udfil);
writeln(udfil,'Den bedst fundne vaerdi af k er ',k);
writeln(udfil);
writeln(udfil,'Den asymptotiske varians paa k er ',varK);
cv:=varK;
cv:=sqrt(cv)*100/k;
writeln(udfil,'Svarende til en C.V. paa ',cv:5:2,' %');
writeln(udfil);
writeln(udfil,'Dette giver en T-vaerdi paa ',k*sqrt(antal/varK):6:2,' i en t(
tfordel;
writeln(udfil);
writeln(udfil,'Dette svarer til P(x)=',px:6:4);
writeln(udfil);
writeln(udfil);
inversT;
DeltaK:=varK;
deltaK:=deltaK/antal;
deltaK:=sqrt(deltaK)*invt;
deltaR:=ro*deltaK/epsilon;
writeln(udfil,'Retardationsfaktoren (R) er ',1+ro*k/epsilon:4:2,' +- ',deltaR
writeln(udfil);
writeln(udfil);

```

```

writeln(udfil,'Kvadratafgivelsessum      SAK      Frihedsgrader');
writeln(udfil);
writeln(udfil,'Total                      ',SakTotal:6:4,'      ',Antal-1:2);
writeln(udfil,'Omkring modellen            ',Kvadratsum:6:4,'      ',Antal-2:2);
writeln(udfil,'Paa modellen                ',Saktotal-kvadratsum:6:4,'      1');
writeln(udfil);
writeln(udfil);
writeln(udfil,'Dette korresponderer med en R2 paa ',(Saktotal-kvadratsum)/Sak);
writeln(udfil);
writeln(udfil);
writeln(udfil,'Et estimat for afvigelsen paa den relative koncentration er ',
writeln(udfil);
writeln(udfil);
writeln(udfil,'      Vpore      Cmålt      Cberegnet');
for n:=1 to antal do
begin
  t1:=t[n];
  writeln(udfil,t[n]*Q/Vpore:10:2,cm[n]:10:2,cb:10:2);
end;
close(udfil);
for n:=10 to 500 do
begin
  test:=0;
  t1:=n/10;
  for n1:=1 to antal do
begin
  if t1=t[n1] then
begin
  writeln(udfil2,t1*Q/Vpore:8:2,cb:8:2,cm[n1]:8:2);
  test:=1;
end;
end;
if test=0 then writeln(udfil2,t1*Q/vpore:8:2,cb:8:2);
end;
close(udfil2);
end.

```

UDGIVNE RAPPORTER

I forbindelse med LOSSEPLADSPROJEKTET er med denne rapport i alt udgivet følgende rapporter:

NEDBRYDELIGHED AF MILJØFREMMEDE ORGANISKE STOFFER, Lossepladsprojektets sekretariat, DTH (Rapport U1, 105 sider), oktober 1987. ISBN 87-503-7017-0.

EN REGIONAL GEOLOGISK MODEL FOR OMRÅDET VED VEJEN, Institut for Teknisk Geologi, DTH (Rapport H0-1, 20 sider), december 1987. ISBN 87-503-7079-0.

FORURENEDE INDUSTRIGRUNDE, Lossepladsprojektets sekretariat, DTH (Rapport U2, 130 sider), januar 1988, ISBN 87-503-7081-2.

GRUNDVANDZONENS MIKROBIOLOGI, Afdelingen for Generel Mikrobiologi, Københavns Universitet (Rapport P6-1, 80 sider), januar 1988, ISBN 87-503-7118-5.

ØKOTOKSIKOLOGISKE METODER TIL UNDERSØGELSE AF FORURENET GRUNDVAND - LITTERATURUNDERSØGELSE, Vandkvalitetsinstituttet (Rapport P2-1, 56 sider), maj 1988, ISBN 87-503-7323-4.

SORPTION AF ORGANISKE STOFFER, Laboratoriet for teknisk Hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole (Rapport P5-1, 85 sider), juli 1988, ISBN 87-503-7322-6.

GRUNDVANDSPRØVETAGNING OG FELTMÅLING, Lossepladsprojektets sekretariat, DTH, (Rapport U3, 222 sider), april 1989, ISBN 87-503-7817-1.

FORURENEDE GASVÆRKSGRUNDE, Lossepladsprojektets sekretariat, DTH, (Rapport U4, 221 sider), november 1989, ISBN 87-7491-315-8.

ANVENDELSE AF PHOTOIONISATIONSDETEKTOR VED UNDERSØGELSE AF JORDFORURENING, Lossepladsprojektets sekretariat, DTH, (Rapport U5, 52 sider), december 1989, ISBN 87-503-8173-3.

KILDER TIL INDUSTRIKORTLÆGNING, Geokon A/S, (Rapport U6, 140 sider), december 1989, ISBN 87-503-8174-1.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: GEOLOGISKE FORHOLD, Danmarks Geologiske Undersøgelse (Rapport H10, 100 sider), december 1989, ISBN 87-503-8182-2.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: GRUNDVANDSZONENS MIKROBIOLOGI, Afdelingen for Generel Mikrobiologi, Københavns Universitet, (Rapport P6-2, 90 sider), december 1989, ISBN 87-503-8183-0.

SORPTION AF ORGANISKE STOFFER I AKVIFERER: LABORATORIEUNDERSØGELSER, Laboratoriet for Teknisk Hygiejne, DTH, (Rapport P5-2, 85 sider), juli 1990, ISBN 87-503-8181-9.